

ZUR TRENNUNG
VON GLYCERIDEN UND FETTSÄUREN
MIT HILFE KOMPRIMIERTER GASE
IN EINER FÜLLKÖRPERKOLONNE

von
Bernhard Retzlaff

Erlangen 1979

ZUR TRENNUNG VON GLYCERIDEN UND FETTSÄUREN MIT HILFE KOMPRIMIERTER GASE IN EINER FÜLLKÖRPERKOLONNE

**Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
Doktor - Ingenieur**

**vorgelegt von
Bernhard Retzlaff**

Erlangen 1979

ZUR TRENNUNG
VON GLYCERIN UND FETTSÄUREN
MIT HILFE KOMPRIMIERTER GASSE
IN EINER FÜLLKÖRPERKOLONNE

Das Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg
hat den Inhalt der Arbeit

angenommen



Als Dissertation genehmigt vom
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 19. 6. 1979
Tag der Promotion: 25. 9. 1979
Dekan: Prof. Dr. D. Seitzer
Berichterstatter: Prof. Dr. S. Peter
Prof. Dr. H. Höfmann

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Technische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. S. Peter für die Anregung zu dieser Arbeit, seine stete Diskussionsbereitschaft und seine wertvollen Hinweise.

Ebenso danke ich allen Mitarbeitern des Instituts, die mich beim Zustandekommen dieser Arbeit unterstützt haben. Im einzelnen danke ich Herrn Priv.-Doz. Dr. G. Brunner für viele Hinweise bezüglich der Phasengleichgewichte und wertvolle Diskussionen über das Trennverfahren, Herrn Lang und Herrn Schorr für die Hilfe beim Aufbauen der Anlage, Frau Dertwinkel, FrI. Eckl und Herrn Pientka für die zeitweise Betreuung der Anlage und die Bearbeitung der Proben, Frau Domakowski und Herrn Dr. Künzel für die Ausführung der gaschromatographischen Analysen, sowie nicht zuletzt FrI. Riedl für das sorgfältige Schreiben des Manuskriptes.

Erlangen, im Juni 1979

Bernhard Retzlaff



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

	Seite
1. Einleitung	1
2. Physikalische Grundlagen und Verfahrens- beschreibung	4
2.1. Die Eigenschaften der überkritischen Komponenten bei hohen Drücken	4
2.2. Das Phasengleichgewicht in binären Systemen aus überkritischer Kompo- nente und schwerflüchtigem Stoff	7
2.3. Das Schleppmittel	9
2.4. Phasengleichgewicht im System schwer- flüchtiger Stoff - Schleppmittel - über- kritische Komponente	12
2.5. Beschreibung des Verfahrens	15
3. Beschreibung der Apparatur	17
3.1. Haupt- und Nebenkolonne	17
3.2. Messung von Druck und Temperatur	23
3.3. Die Pumpen	23
3.4. Einbau der Packungen	25
3.5. Temperierung der Kolonnen	26
3.6. Erzeugung des Rücklaufs	27
4. Versuchsdurchführung	29
4.1. Füllung und Betrieb der Apparatur	29
4.2. Gesamtprobennahme	31
5. Gaschromatographische Analyse	34
5.1. Analytik der Glyceride	34
5.2. Analytik der Fettsäuren	37
6. Diskussion des Trennverfahrens	40
6.1. Der Arbeitsbereich	41

	Seite
6.2. Die Zusammensetzung des Zulaufs	41
6.3. Darstellung des Verfahrens mit Hilfe des Dreiecksdiagrammes	42
7. Ergebnisse der Versuche mit einem Glyceridgemisch	49
7.1. Trennung der Ölsäureglyceride	49
7.2. Der Einfluß des pulsierenden Gasstromes	58
7.3. Einfluß des Gasgeschwindigkeit auf die Trennleistung der Füllkörperkolonne	59
8. Ergebnisse der Versuche mit Fettsäurege- mischen	61
8.1. Versuche mit Fettsäuregemischen und Kohlendioxid als überkritischer Kompo- nente	63
8.2. Versuche mit Fettsäuregemischen und Äthan als überkritischer Komponente	74
8.3. Versuche mit Fettsäuregemischen und Frigen 13 als überkritischer Komponente	74
9. Ermittlung der HETP der Füllkörperkolonne	76
10. Diskussion	79
11. Literaturverzeichnis	81
12. Anhang	83

Zusammenfassung

Die Diversifikation der Produktpalette der chemischen Industrie hat eine Tendenz zu immer komplizierteren und damit schwerflüchtigeren Molekülen. Für die Trennung schwerflüchtiger und temperaturempfindlicher Stoffe wird in jüngerer Zeit zunehmend die Stofftrennung mit Hilfe komprimierter Gase diskutiert. Bei diesem Trennprozeß befindet sich mindestens eine Komponente im überkritischen Zustand. Die Zugabe eines mittelflüchtigen Stoffes erhöht den Anteil der zu trennenden Komponenten in der Gasphase. Das Phasenverhalten des pseudoternären Systems aus zu trennendem Stoffgemisch, überkritischer Komponente und Schleppmittel wird erläutert. Es erlaubt, die überkritische Komponente und den größten Teil des Schleppmittels ohne Druckänderung durch Temperaturerhöhung von den schwerflüchtigen Komponenten abzutrennen und im Kreislauf zu fahren.

Für dieses Verfahren wird eine Apparatur, bestehend aus zwei Füllkörperkolonnen und mehreren Pumpen, beschrieben. Die Anlage ist bei einem Betriebsdruck von 400 bar für eine Temperatur von 200 °C ausgelegt. Zur Beobachtung der Stoffströme unter Betriebsbedingungen sind in den Kolonnen 3 Sichtzellen eingebaut.

Der Trennprozeß wird anhand des Phasengleichgewichtes des Systems Kohlendioxid - Ölsäureglyceride - Aceton bei 130 bar und Temperaturen von 70 °C in der Hauptkolonne sowie 100 bis 110 °C am Kopf der Nebenkolonne mit Hilfe des Dreiecksdiagrammes diskutiert. Dabei zeigt sich, daß die Nebenkolonne die Funktion eines Kondensators hat. Aufgrund der Lage der Phasengrenzkurve bei 70 °C im Dreiecksdiagramm erweist sich ein Schleppmittelanteil von 10 bis 13 Gew% in der flüssigen Phase der Hauptkolonne für den Betrieb der Anlage als günstig.

Am Beispiel des Systems Kohlendioxid - Ölsäureglyceride - Aceton bei 130 bar und 70 °C in der Trennkolonne wird die Trennfähigkeit der Füllkörperkolonne anhand von Versuchsergebnissen belegt. Die Berechnung der theoretischen Trennstufenzahl nach Fenske liefert einen mittleren Wert von 2 theoretischen Stufen. Der Einfluß, den die Pulsation des Gasstromes sowie die Gasgeschwindigkeit auf die Trennung der Ölsäureglyceride haben, wurde untersucht.

Mit Fettsäuregemischen unterschiedlicher Zusammensetzung wurde mit Kohlendioxid, Äthan und Frigen 13 als überkritischer Komponente bei Anwesenheit mehrerer Schleppmittel die Trennung von Stearinsäure - Ölsäure, Ölsäure - Linolsäure und Linolsäure - Linolensäure untersucht. Im Verhältnis der Stearinsäure zur Ölsäure wurde unter allen Bedingungen eine Ölsäureanreicherung in der Gasphase und eine Stearinsäureanreicherung in der flüssigen Phase festgestellt. Für die Verhältnisse Ölsäure - Linolsäure und Linolsäure - Linolensäure konnten keine eindeutigen Aussagen über die Trennung gemacht werden, weil die Ergebnisse durch Polymerisation der mehrfach ungesättigten Fettsäuren überlagert waren.

Die HETP der Füllkörperkolonne wurde mit der Beziehung nach Murch berechnet. Die Abweichung zwischen berechnetem und experimentell gefundenem Wert ist vermutlich auf die nicht richtig berücksichtigte Stoffübergangsgeschwindigkeit zurückzuführen.

Abschließend werden Vorschläge zur Verbesserung der Apparatur gemacht, die im Hinblick auf eine Erhöhung der Trennfähigkeit erfolgversprechend erscheinen.

1. Einleitung

Seit dem Jahre 1879 ist durch die Arbeiten von Hannay und Hogarth [1] bekannt, daß überkritische Gase Lösungsmittelseigenschaften besitzen. Im Verlauf der fortschreitenden technischen Entwicklung wurde man in der Praxis überwiegend mit negativen Wirkungen dieses Effektes konfrontiert. Bei der NH_3 -Synthese löste sich das Schmieröl der Kompressoren im komprimierten Gas und führte zu Betriebsstörungen durch Trockenlauf. Als in den dreißiger Jahren ds. Jahrhunderts die Drücke in den Dampfkraftwerken auf 150 bar erhöht wurden, kam es zu Ablagerungen von Salz an den Turbinenschaufeln. Die im komprimierten Wasserdampf gelösten Salze waren beim Entspannen ausgefallen. Diese Schwierigkeiten konnten durch Vollentsalzung des Kesselspeisewassers überwunden werden.

Die ersten Vorschläge zur Ausnutzung der Lösungsmittelseigenschaften komprimierter Gase stammen von Villard 1896 [2]. Er löste festes Paraffin in Äthylen bei 150 bar und Raumtemperatur auf. Godlewicz [3], der die Fraktionierung von Kohlenwasserstoffen mit Hilfe überkritischer komprimierter Gase beschreibt, betonte bereits 1938 die Möglichkeit, durch geeignete Mischungen den kritischen Druck und die kritische Temperatur eines Gases den verfahrenstechnischen Bedingungen anzupassen. Spätere Vorschläge befaßten sich mit der Extraktion von Lanolin aus Wollfett [4], der Entcoffeinierung von Kaffee [5], der Herstellung von Gewürzextrakten [6] und der Extraktion von Kohle [7] mit Hilfe komprimierter überkritischer Gase, um einige Beispiele zu nennen. Ein Schema der genannten einstufigen Prozesse ist in Abb. 1 dargestellt.

Um die Leistungsfähigkeit dieses Trennverfahrens zu erhöhen, wurden von Zosel [8] und Ellis [9] Mehrstufenprozesse mit Gegenstrom vorgeschlagen. Das von Ellis vorgeschlagene Verfahren ist aus Abb. 2 ersichtlich.

Alle bisher beschriebenen Verfahren haben gemeinsam, daß ein zu trennendes Gemisch mit einem komprimierten Gas in Kontakt gebracht und anschließend der in der Gasphase gelöste Stoff durch Entspannung kondensiert wird. Durch die Verwendung eines Schlepp-

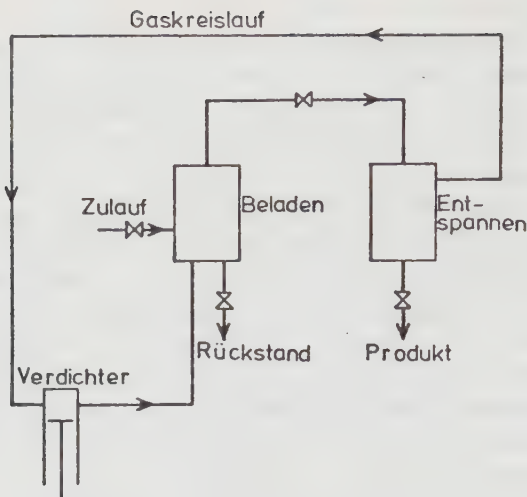


Abb. 1: Schematische Darstellung der einstufigen Prozeßführung

mittels [10] kann die Lösungsfähigkeit der Gasphase erhöht bzw. der Betriebsdruck gesenkt werden. Riha [11] zeigte, daß ein Mehrstufenprozeß in einer Bodenkolonne mit Kondensation durch Temperaturerhöhung, ohne Entspannungsschritte in der Führung des Kreisgases möglich ist.

Ein Nachteil der von Riha beschriebenen Apparatur ist ihr relativ großer Hold-up bzw. der Einsatz einer relativ großen Stoffmenge. Es bestand daher Interesse an einer Apparatur, mit deren Hilfe Trennvorgänge an kleinen Substanzmengen untersucht werden können. Weiterhin sollte bei dieser Gelegenheit das Verhalten von Füllkörperkolonnen unter den Arbeitsbedingungen der Trennung von schwerflüchtigen Stoffen mit Hilfe überkritischer Gase in Gegenstromkolonnen geprüft werden.

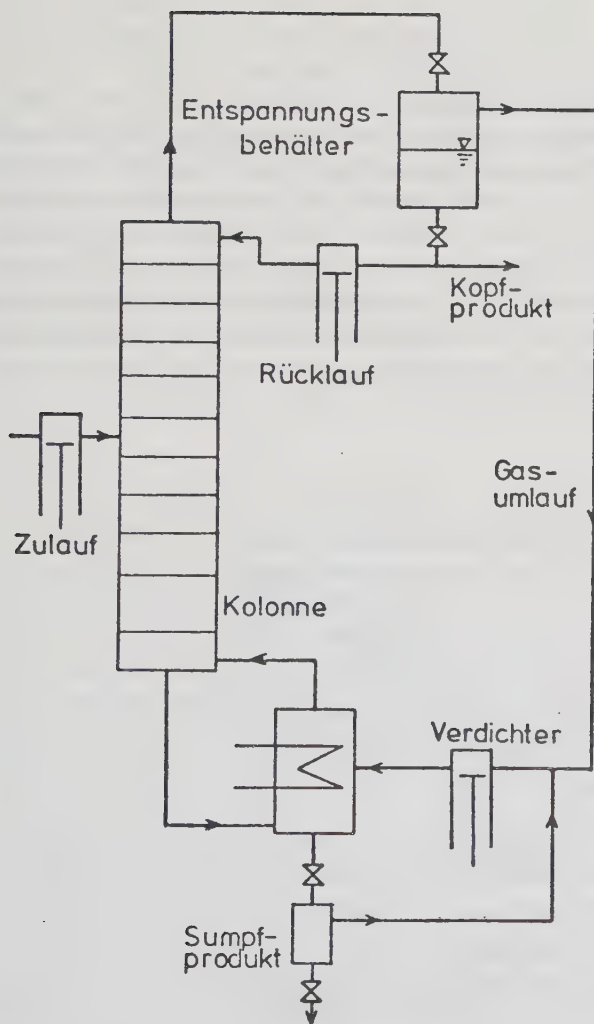


Abb. 2: Vielstufige Prozeßführung in einer Bodenkolonne nach Ellis [9]

2. Physikalisch-chemische Grundlagen und Verfahrensbeschreibung

2.1. Die Eigenschaften der überkritischen Komponenten bei hohen Drücken

Druck und Temperatur werden bei dem Prozeß der Extraktion mit komprimierten Gasen so eingestellt, daß sich mindestens eine Komponente im überkritischen Zustand befindet, d.h. die Temperatur ist höher als die kritische Temperatur. Da komprimierte Gase Eigenschaften besitzen, die denen der Flüssigkeiten sehr ähnlich sind, spricht man auch von fluiden Phasen. Entsprechend wird bei Extraktionsprozessen mit Hilfe komprimierter Gase auch von Fluidphasen-Extraktion gesprochen. In Abb. 3 ist für Kohlendioxid ein Ausschnitt des P-T-Diagramms dargestellt.

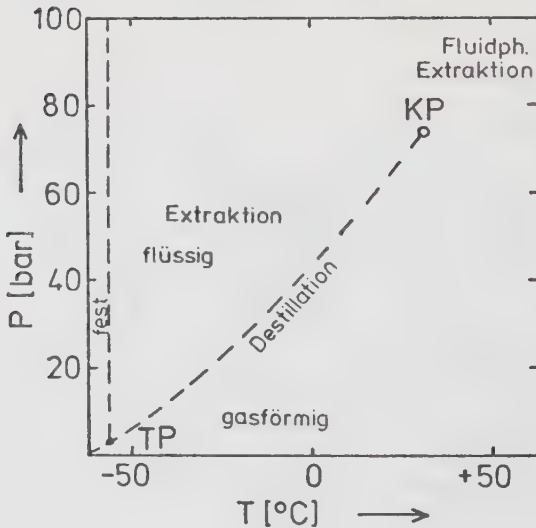


Abb. 3: Ausschnitt aus dem P-T-Diagramm des Kohlendioxids

Wird in einer Fluidphasen-Extraktion CO_2 als überkritische Komponente verwendet, so sollte die Betriebstemperatur $31,0^\circ\text{C}$ nicht unterschreiten. Den Betriebsdruck wird man im allgemeinen höher als den kritischen Druck von 74 bar wählen, um eine hohe Dichte der Gasphase und damit zusammenhängend eine bessere Löslichkeit der zu trennenden Komponenten zu erreichen. Neben dem Arbeitsbereich der Fluidphasen-Extraktion sind in diesem Diagramm noch die Arbeitsbereiche für die Trennprozesse der Extraktion und der Destillation bezeichnet.

Die Lösungsmiteileigenschaften der überkritischen Komponente werden verständlicher, wenn man berücksichtigt, daß die Dichte der fluiden Phase von gleicher Größenordnung ist, wie die Dichte von Flüssigkeiten. In Abb. 4a und b sind Druck-Dichte-Kurven von Äthan und Kohlendioxid in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Während sich die kritischen Temperaturen der beiden Stoffe um weniger als zwei Grad unterscheiden, beträgt die Differenz der kritischen Drücke 25 bar. Im Temperaturgebiet von der kritischen Temperatur bis etwa 50 Grad oberhalb der kritischen Temperatur ändert sich die Dichte bei konstantem Druck mit der Temperatur stark. Bei höheren Temperaturen wird der Differentialquotient $\frac{\partial \rho}{\partial T}$ bei konstantem Druck wieder geringer. Bei Drücken weit oberhalb des kritischen Druckes wird die Änderung der Dichte mit der Temperatur ebenfalls geringer.

Will man die molaren Dichten der beiden Stoffe miteinander vergleichen, so muß man die angegebenen Dichten durch die Molekulargewichte von 30 für Äthan bzw. 44 für Kohlendioxid dividieren. Bei 370°K ist für die gleiche Mol-dichte von $0,011 \text{ Mol/cm}^3$ für Äthan ein Druck von 250 bar und für CO_2 ein Druck von 200 bar erforderlich, während bei gleicher Gasdichte von $0,35 \text{ g/cm}^3$ und 370°K für Äthan ein Druck von 285 bar und für CO_2 ein Druck von 155 bar erforderlich ist.

Für das Kovolumen ergibt sich nach der Zustandsgleichung nach Redlich und Kwong für Äthan ein Wert von 0,0435 und für Kohlendioxid von 0,0273 l/Mol.

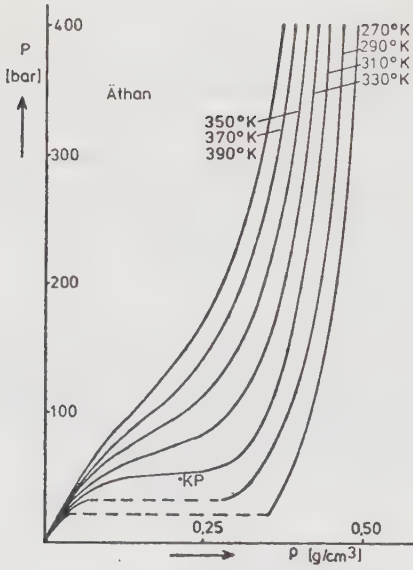


Abb. 4a:
Druck-Dichte-Diagramm
von Äthan nach Din [12]

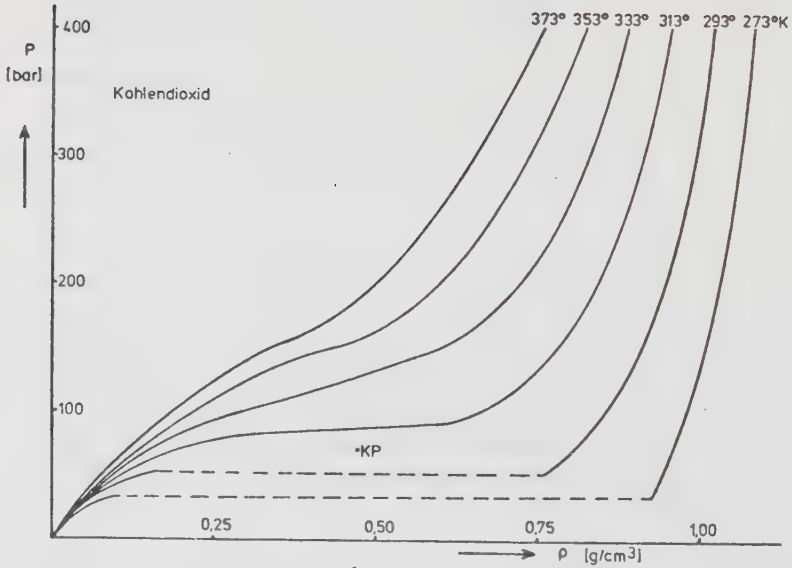


Abb. 4b: Druck-Dichte-Diagramm für Kohlendioxid nach Din [13]

Für den Attraktionsparameter a liefert die Zustandsgleichung Werte von 52,134 für Äthan und $87,917 \text{ l}^2 \text{ bar/mol}^2 \text{ K}$ für Kohlendioxid.

In Tabelle 1 sind ausgewählte Substanzen mit kritischen Temperaturen zwischen 0°C und 100°C zusammengestellt, die als überkritische Komponente für die Trennung temperaturempfindlicher Stoffe mit Hilfe der Fluidphasenextraktion von Interesse sind.

Tabelle 1:

	T_{krit}		P_{krit}	ρ_{krit}
	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$	bar	g/cm^3
Äthylen	9,9	283	51,2	0,22
Frigen 13 (CClF_3)	28,8	302	38,7	0,58
Kohlendioxid	31,0	304	73,9	0,46
Äthan	32,2	305	48,8	0,21
Stickstoffoxid	36,5	310	72,7	0,45
Frigen 13 B1 (CBrF_3)	67,0	340	51,0	0,76
Propylen	91,9	365	46,0	0,23
Propan	96,8	370	42,6	0,22

2.2. Das Phasengleichgewicht in binären Systemen aus überkritischer Komponente und schwerflüchtigem Stoff

Geht man von einem Einkomponentensystem zu einem Zweistoffgemisch über, so lassen sich die Beziehungen zwischen Druck und Temperatur nur noch dreidimensional darstellen, da als dritte Variable die Zusammensetzung hinzu kommt. In Abb. 5 ist das Phasenverhalten eines binären Gemisches im P-T-x-Diagramm schematisch dargestellt. Die Dampfdruckkurven der Komponente I und der Komponente II verlaufen auf der hinteren bzw. auf der vorderen Seite des Würfels. Die Zusammensetzung des Gemisches ist als Molanteil der leichterflüchtigen Komponente dargestellt. Bei dem hier gezeigten Beispiel unterscheiden sich die Siedepunkte der beiden

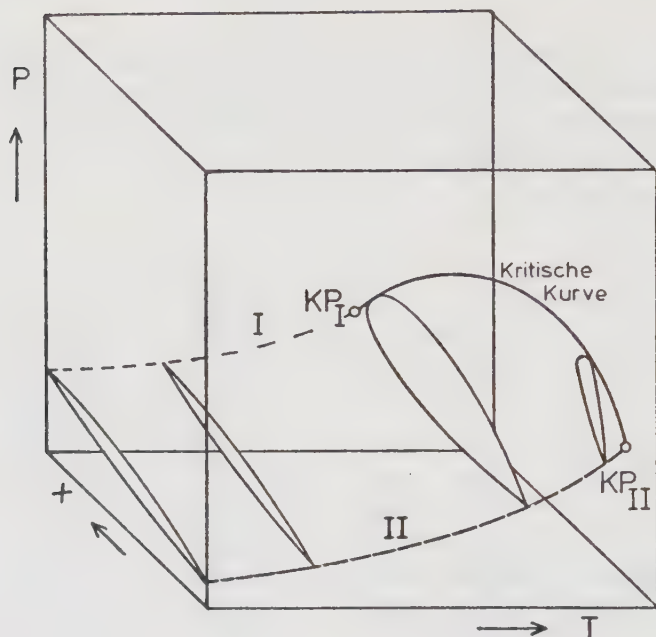


Abb. 5: P-T-x-Diagramm eines Zweistoffsystems

Stoffe relativ wenig. Daher ist die Siedelinse, die das Zweiphasengebiet der beiden Komponenten begrenzt, schmal. Oberhalb des kritischen Punktes der leichterflüchtigen Komponente löst sich das Zweiphasengebiet von der hinteren Würfelseite ab. Die Verbindungslinie der kritischen Punkte nennt man kritische Kurve. Sie kennzeichnet die maximalen Bedingungen von Druck und Temperatur, bei denen noch flüssige und gasförmige Phase nebeneinander auftreten können. Sie verläuft quer durch den Würfel von der hinteren zur vorderen Würfelseite.

Für den Fall, daß die kritischen Temperaturen der beiden Komponenten weit auseinanderliegen, wie das bei den Systemen der Fall ist, für die man sich bei der Stofftrennung mit Hilfe komprimier-

ter Gase interessiert, werden Phasengrenzkurven erhalten, wie sie in Abb. 6 am Beispiel des Systems Glycerid - CO_2 bei 50°C und 100°C gezeigt sind.

Der Anteil des Glycerids in der Gasphase ist unterhalb 250 bar sehr gering. Um nennenswerte Mengen Glycerid in der Gasphase zu lösen, muß ein Druck von über 300 bar eingestellt werden.

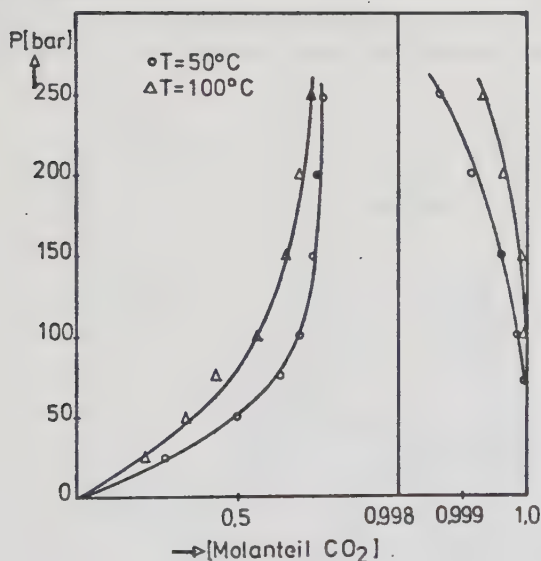


Abb. 6: P-x-Diagramm System Glycerid - CO_2 [14]

2.3. Das Schleppmittel

Wird zu einem binären System aus schwerflüchtigem Stoff und überkritischer Komponente ein dritter Stoff hinzugefügt, dessen Siedetemperatur im Bereich von 30 bis 100°C liegt, so wird ein ternäres System erhalten, dessen charakteristische Eigenschaften aus Abb. 7 ersichtlich sind. Das in Abb. 7 dargestellte Phasengleich-

gewicht bezieht sich auf das System Kohlendioxid - Benzol - Fettsäuregemisch. Das Fettsäuregemisch besteht zu gleichen Teilen aus Öl- und Stearinsäure. Die eingezeichnete 100 °C-Isotherme bezieht sich auf einen Druck von 160 bar. Wie man der Abbildung entnehmen kann, wird bei einem Gehalt von 30 Gew% Benzol in der flüssigen Phase eine Konzentration von 1 bis 2 Gew% Fettsäure in der Gasphase erhalten.

Dieser mittelflüchtige Stoff, im folgenden auch als Schleppmittel bezeichnet, trägt nicht nur zur Erhöhung der Lösefähigkeit der Gasphase für den schwerflüchtigen Stoff bei, sondern kann bei geeigneter Wahl die relative Flüchtigkeit der zu trennenden Komponenten nach Art der extraktiven Destillation günstig beeinflussen.

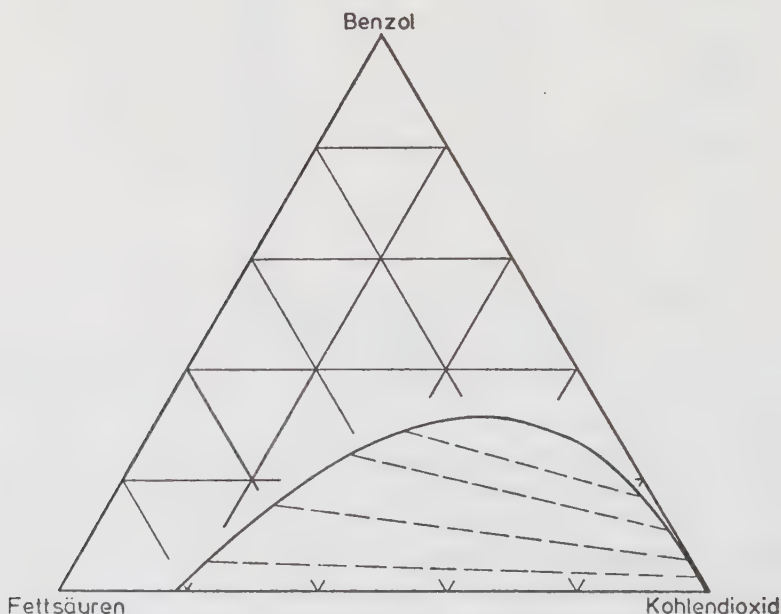


Abb. 7: Phasengleichgewicht im System Ölsäure/Stearinsäure - Kohlendioxid - Benzol bei 100 °C und 160 bar [15] in Gew%

Der Siedepunkt des Schleppmittels sollte möglichst unterhalb der Zersetzungstemperatur der schwerflüchtigen Komponente liegen, damit es durch Destillation oder Strippen aus dem Produkt entfernt werden kann. Andernfalls muß die Forderung erfüllt werden, daß das Schleppmittel durch Extraktion oder andere bei tiefer Temperatur ablaufende Trennprozesse entfernbar ist.

Das Phasengleichgewicht des binären Systems Schleppmittel - überkritische Komponente ist in Abb. 8 am Beispiel des Systems Kohlendioxid - Aceton bei 75 und 110 °C dargestellt.

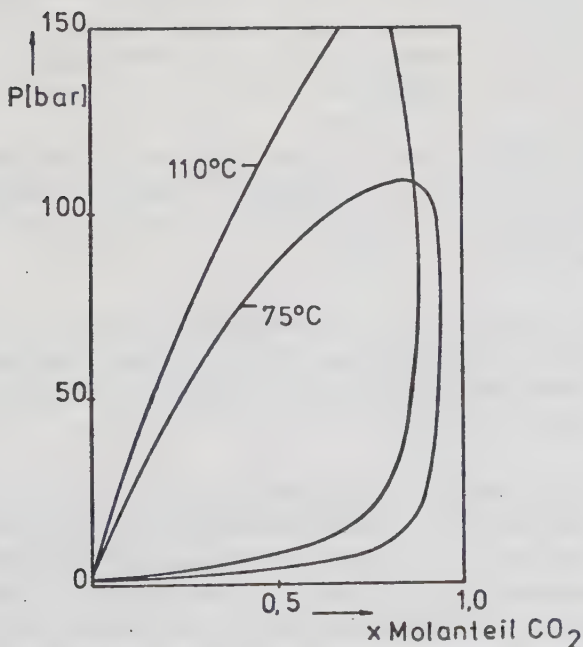


Abb. 8: P-x-Isothermen CO₂ - Aceton [14]

Die Abbildung zeigt, daß das System bei der Temperatur von 75 °C und einem Druck größer als 110 bar nur noch in einer einzigen

fluiden Phase vorliegt. Im P-x-Diagramm nennt man den höchsten Punkt der Phasengrenzkurve den kritischen Punkt 1. Ordnung. Bei 110°C ist der kritische Druck 1. Ordnung um 50 bar höher als bei 75°C . Das Zweiphasengebiet ist aber auch dann nicht mehr erreichbar, wenn der Anteil der überkritischen Komponente zu groß geworden ist. Diesen im Diagramm am weitesten rechts liegenden Punkt maximaler Kohlendioxidkonzentration einer koexistierenden Gasphase nennt man den kritischen Punkt 2. Ordnung.

2.4. Phasengleichgewicht im System schwerflüchtiger Stoff - - Schleppmittel - überkritische Komponente

Das dem Verfahren zugrunde liegende Verhalten des Phasengleichgewichts in Systemen mit einer überkritischen Komponente und einem Schleppmittel sei am Beispiel des pseudoternären Systems Ölsäureglyceride - Aceton - Kohlendioxid erörtert.

Auf die Abtrennung des Monoglycerids aus einem Glyceridgemisch wird später eingegangen. Die Trennbarkeit dieses Gemisches mit Hilfe komprimierter Gase in einer Bodenkolonnen wurde bereits von Riha [11] gezeigt.

Das Phasengleichgewicht in dem pseudo-ternären System Ölsäureglyceride - Aceton - Kohlendioxid ist bei einem Druck von 130 bar und bei den Temperaturen von 70°C und 100°C im Dreiecksdiagramm in Abb. 9 dargestellt.

Betrachten wir zuerst die Gleichgewichtskurve für 130 bar und 70°C , so sehen wir, daß das Zweiphasengebiet bei kleinen Acetongehalten am größten ist und mit zunehmendem Acetongehalt kleiner wird. Der linke Teil der Phasengrenzkurve gehört zur flüssigen Phase, der rechte Teil der Kurve gehört zur gasförmigen Phase. Einige Konnoden, die miteinander im Gleichgewicht stehende Punkte verbinden, sind eingezeichnet. Oberhalb eines Acetongehaltes von 17 Gew% existiert nur eine Phase. Bei geringen Acetongehalten verlaufen die Konnoden bei 70°C waagrecht, das bedeutet, daß miteinander im Gleichgewicht stehende Phasen gleichen Acetongehalt besitzen. Bei höheren Acetongehalten haben die Konnoden eine geringe Neigung. Der Acetongehalt der Gasphase ist größer als der

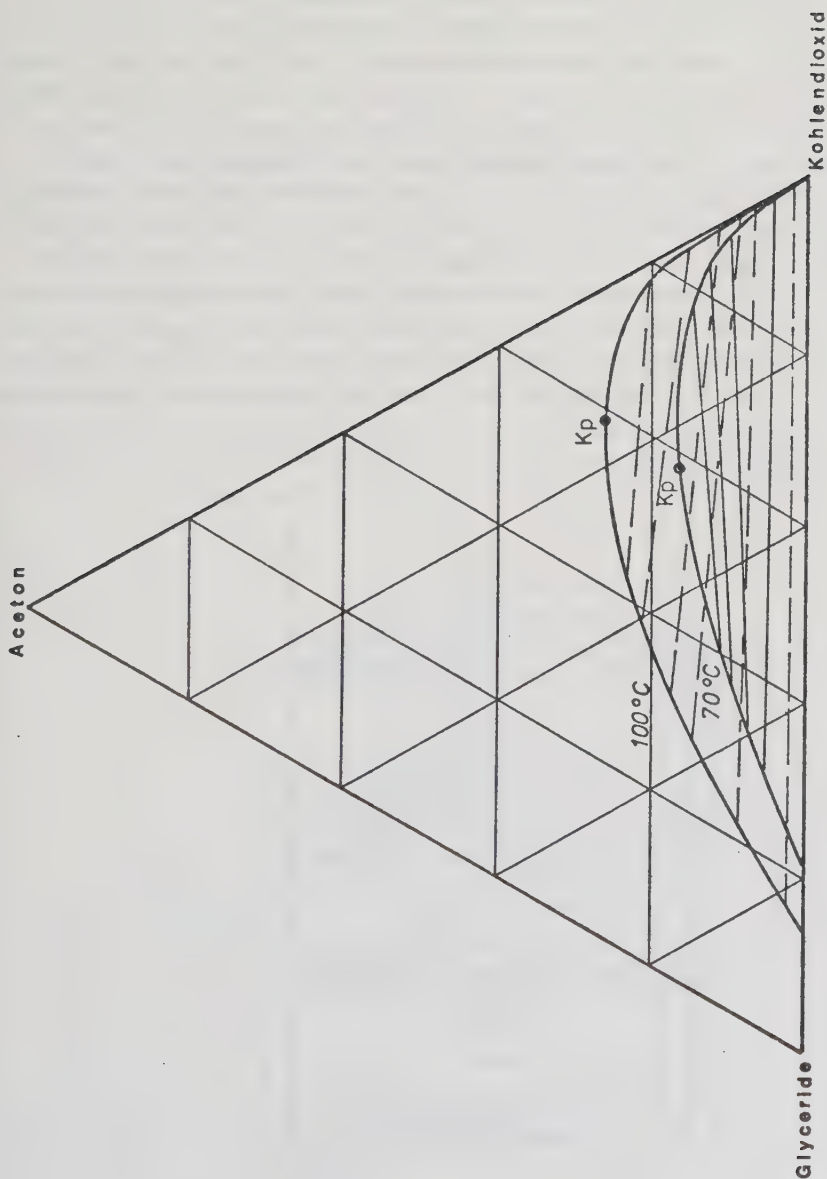


Abb. 9: Phasengleichgewicht des Systems
 Ölsäureglyceride - Kohlendioxid - Aceton
 bei 130 bar und 70 bzw. 100 °C in Gew%

Acetongehalt in der koexistierenden flüssigen Phase.

Betrachtet man die Phasengrenzkurve bei 100°C , so ist die Fläche des Zweiphasengebietes größer. Während die flüssige Phase im Vergleich zur 70°C -Isothermen mehr Glyceride enthält, ist der Glyceridanteil in der Gasphase geringer. Die Konnoden sind leicht zur Dreiecksseite, die das reine Kohlendioxid beschreibt, geneigt.

Erhöht man die Temperatur bei konstantem Druck weiter, so tritt auch im binären System Kohlendioxid - Aceton eine Mischungslücke auf. Abb. 10 zeigt am Beispiel der Ölsäureglyceride die Temperaturabhängigkeit des ternären Systems Glyceride - Aceton - Kohlendioxid schematisch in räumlicher Darstellung.

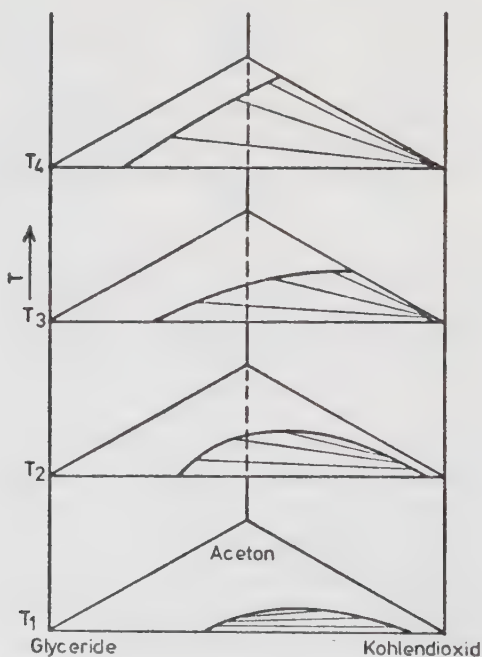


Abb. 10: Räumliche Darstellung des Phasengleichgewichts im System Ölsäureglyceride - Kohlendioxid - Aceton bei 4 verschiedenen Temperaturen und konstantem Druck

Bei der Temperatur T_1 löst sich bei relativ geringem Acetonanteil ein beträchtlicher Anteil der Glyceride in der Gasphase. Erhöht man die Temperatur auf T_3 , so ist der Glyceridanteil in der Gasphase sehr gering.

Dieses unterschiedliche Löslichkeitsverhalten der Gasphase bei verschiedenen Temperaturen kann man sich bei der Durchführung des Trennprozesses zunutze machen, in dem man die Gasphase, die nur noch sehr geringe Anteile der schwerflüchtigen Komponenten enthält, im Kreislauf fährt und wieder neu verwendet.

2.5. Beschreibung des Verfahrens

Der Trennprozeß wird mit Hilfe von zwei Kolonnen durchgeführt, wie in Abb. 11 dargestellt.

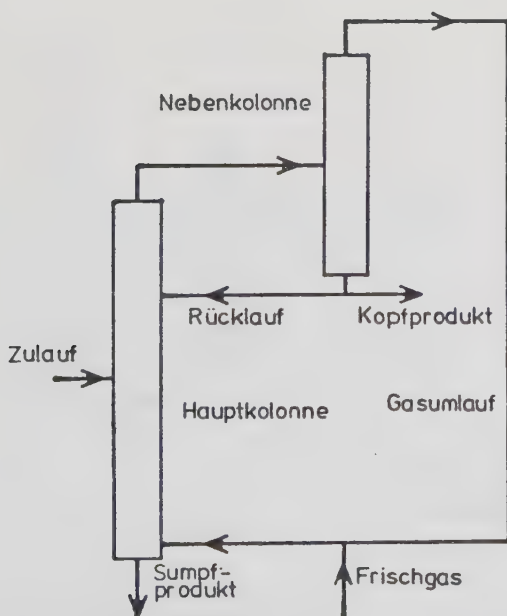


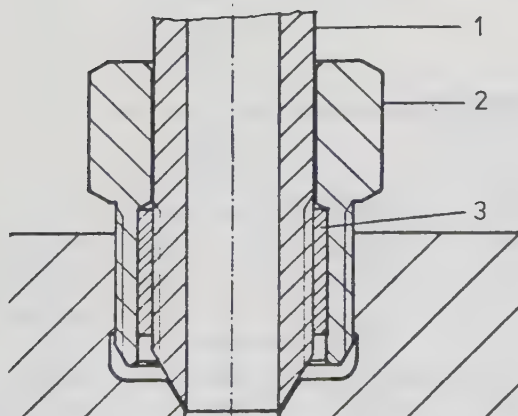
Abb. 11: Schematische Darstellung des Fluidphasen-Extraktionsprozesses

In der ersten Kolonne werden Druck und Temperatur so eingestellt, wie sie dem Phasengleichgewicht T_1 in Abb. 10 entsprechen. Es werden Zulauf aus einem Gemisch schwerflüchtiger Stoffe zusammen mit einem Schleppmittel, sowie überkritische Komponente aufgegeben. Sind die Bedingungen günstig gewählt, so löst sich eine schwerflüchtige Komponente besser in der Gasphase als die anderen. Die Gasphase wird in die zweite Kolonne geleitet, die sich in einem Betriebszustand befindet, der dem Phasengleichgewicht T_3 in Abb. 10 entspricht. Unter diesen Bedingungen kondensieren die schwerflüchtigen Komponenten und ein Teil des Lösungsmittels. Dieses Kondensat sammelt sich im Sumpf der Nebenkolonne und wird als Rücklauf auf die Hauptkolonne zurückgegeben bzw. als Kopfprodukt entnommen. Die Gasphase wird nach dem Verlassen der Nebenkolonne in den Sumpf der Hauptkolonne zurückgeführt. Dem Sumpf der Hauptkolonne wird das Sumpfprodukt entnommen.

3. Beschreibung der Apparatur

3.1. Haupt- und Nebenkolonne

Die verwendete Apparatur ist in Abb. 13 dargestellt. Die Anlage besteht aus zwei Kolonnen, die für einen Betriebsdruck von 400 bar bei einer Temperatur von 200 °C ausgelegt sind. Die Kolonnenrohre haben einen Außendurchmesser von 20 mm und einen Innendurchmesser von 12 mm. Sie sind ebenso wie die Verbindungsleitungen und Armaturen aus nichtrostenden Stählen Werkstoff 4571 bzw. 4541 gefertigt. Die Verbindung der einzelnen Bauteile der Kolonnen erfolgt über Druckring und Druckschraube, wie in Abb. 12 dargestellt.



- 1 - Kolonnenrohr
- 2 - Druckschraube
- 3 - Druckring

Abb. 12: Hochdruckverbindung Druckring und Druckschraube

Die Übergangsstücke vom Rohrsystem zur Kolonne bzw. zwischen zwei

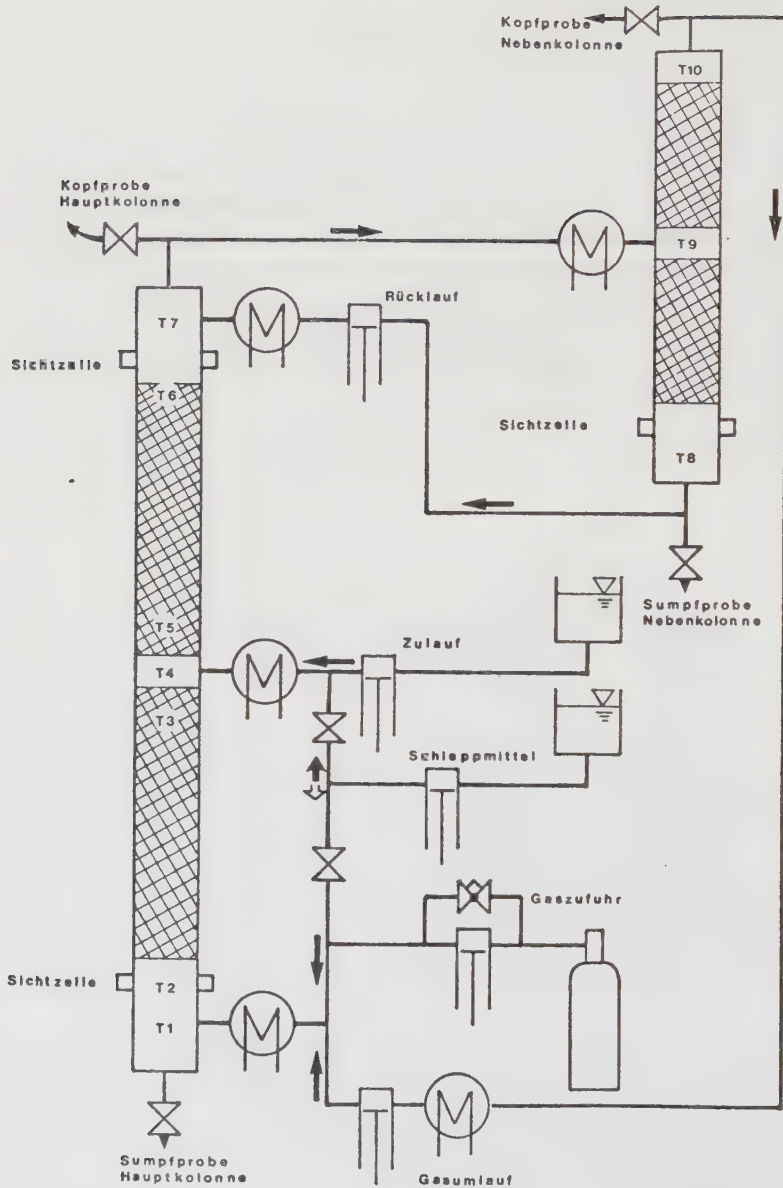


Abb. 13: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage mit Temperaturmeßstellen T_1 bis T_{10}

Kolonnenrohren sind quaderförmig mit einer Dicke von 38 mm und einer Breite von 64 mm. In Abb. 14 ist ein Übergangsstück dargestellt.

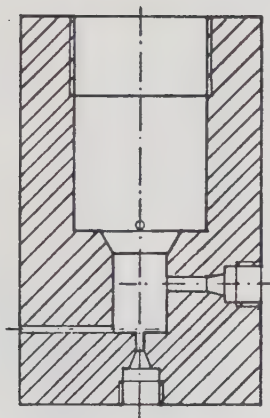
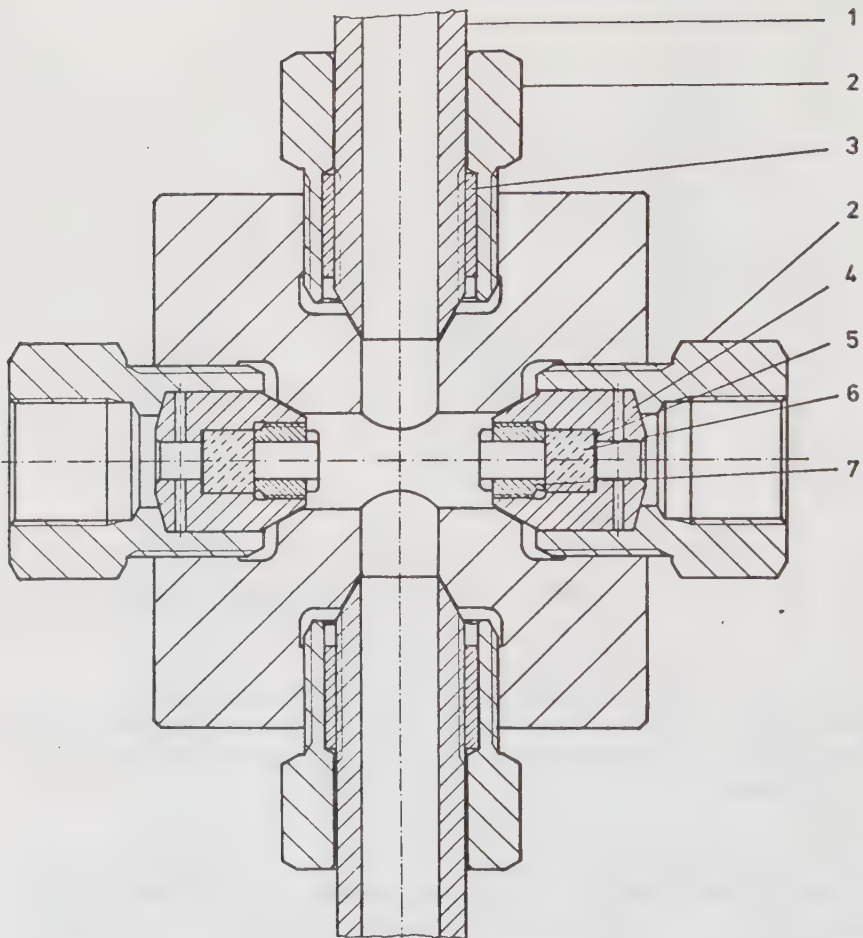


Abb. 14: Unteres Übergangsstück vom Rohrsystem zur Hauptkolonne

Zur Beobachtung des Mediums unter Betriebsbedingungen sind im Sumpf und im Kopf der Hauptkolonne sowie im Sumpf der Nebenkolonne Sichtzellen eingebaut. Der Aufbau einer Sichtzelle ist der Abb.15 zu entnehmen.

Das Sichtzellengehäuse ist zylindrisch mit einem Durchmesser von 83 mm und einer Höhe von 76 mm. Die Sichtzelle ist symmetrisch aufgebaut. Die Druckschrauben rechts und links halten je einen Fensterstopfen. Als Fenstermaterial dient Saphir. Zwischen dem Saphir und dem Fensterstopfen liegt eine Ringdichtung aus Teflonfolie. Die Fensterschraube auf der anderen Seite des Saphirs hat keine Dichtungsfunktion, sondern dient nur dazu, den Saphir in seiner Lage zu fixieren.

Die Kolonnenrohre, Übergangsstücke und Sichtzellen wurden von der Firma Nova, Effretikon, CH, geliefert. Alle unter Betriebsdruck stehenden Rohrleitungen sind in Edelstahlkapillaren mit 3,2 mm



- 1 - Kolonnenrohr
- 2 - Druckschraube
- 3 - Druckring
- 4 - Fensterstopfen
- 5 - Dichtung
- 6 - Saphir
- 7 - Fensterschraube

Abb. 15: Aufbau einer Sichtzelle

Außendurchmesser und 1,5 mm Innendurchmesser ausgeführt. Die Kapillarrohranschlüsse sind mit Schneidringen gedichtet. Die dazugehörigen Ventile, T- und Kreuzstücke wurden von der Firma Autoclave Engineers, USA, geliefert.

In der nachstehenden Tabelle 2 sind die Bauteile der Hauptkolonne in der Reihenfolge von unten nach oben mit der zugehörigen Baulänge und dem Leerraumvolumen zusammengestellt.

Tabelle 2: Aufbau der Hauptkolonne

	Baulänge mm	Leervolumen cm ³
unterer Kolonnenabschluß mit Anschlüssen für Thermoelemente und HD-Rohre 3,2 mm	61	2,4
Sumpfraum	200	22,6
Sichtzelle unten	76	7,4
Abtriebssäule	500	56,5
Verbindungsstück mit Anschlüssen für Thermoelemente und HD-Rohre 3,2 mm	81,5	4,2
Verstärkungssäule	500	56,5
Sichtzelle oben	76	7,4
Rohrstück	100	11,3
oberer Kolonnenabschluß mit An- schlüssen für Thermoelemente und HD-Rohre 3,2 mm	61	2,4

Die Kolonnenrohre der Hauptkolonne sind mit 3 mm Raschigringen aus Glas gefüllt.

Unter Berücksichtigung der Raschigringe sowie der in der Kolonne befindlichen Thermoelemente und Kapillarrohre ergeben sich folgende effektiven (freien) Volumina:

Sumpfvolumen (bis in die Mitte der unteren Sichtzelle)	28 cm ³
Kolonnenvolumen (anschließend bis Mitte o. Sichtzelle)	78 cm ³
Kopfvolumen (von der Mitte der o. Sichtzelle an)	17 cm ³
Gesamtvolumen der Hauptkolonne mit Einbauten	123 cm ³ .

Vom Kopf der Hauptkolonne wird der Gasstrom in die Mitte der Nebenkolonne geleitet, in der die Abtrennung des Schwerflüchtigen aus dem Gasstrom erfolgt. Kolonnendurchmesser und Armaturen sind die gleichen wie bei der Hauptkolonne. Die einzelnen Teile der Nebenkolonne, sind nachstehend in der Tabelle 3 von unten nach oben unter Angabe von Baulänge und Leervolumen zusammengestellt:

Tabelle 3: Aufbau der Nebenkolonne

	Baulänge mm	Leervolumen cm ³
unterer Kolonnenabschluß mit Anschlüssen für Thermoelemente und		
HD-Kapillare	61	2,4
Sumpfraum	100	11,3
Sichtzelle unten	76	7,4
Abtriebssäule	300	33,9
Verbindungsstück mit Anschlüssen		
für Thermoelemente und HD-Kapillare	81,5	4,2
Verstärkungssäule	300	33,9
oberer Kolonnenabschluß mit Anschlüssen für Thermoelemente und		
HD-Kapillare	61	2,4

Die Kolonnenrohre der Nebenkolonne sind mit 2 mm Drahtwendeln gefüllt. Unter Berücksichtigung der Füllkörper und der Einbauten ergeben sich folgende effektiven (freien) Volumina:

Sumpfvolumen (bis in die Mitte der unteren Sichtzelle)	17,4 cm ³
Kolonnenvolumen (anschließend bis o. Kolonnenabschluß)	61 cm ³
Gesamtvolumen der Nebenkolonne mit Einbauten	78,4 cm ³ .

Der Stoffstrom aus dem Sumpf der Nebenkolonne wird in den Produktstrom und in den Rücklauf geteilt, wobei der Rücklauf mit Hilfe einer Kolbendosierpumpe erfolgt.

Der Gasstrom verläßt die Nebenkolonne am Kopf und kann in den Sumpf der Hauptkolonne zurückgeführt werden. Da die Gasmengen

sehr gering sind, wurde auch an Stelle der Rückführung, die Ableitung des Gasstromes in den Abzug vorgesehen. In diesem Fall wird der gesamte Gasstrom der Hauptkolonne frisch aus einer Vorratsflasche zugeführt. Der Zulauf in der Mitte der Hauptkolonne wird durch Kolbendosierpumpen geregelt.

3.2. Messung von Druck und Temperatur

Zur Überwachung des Betriebsdruckes ist an jede Kolonne ein Feinmeßmanometer Klasse 0,5 der Firma Wika mit einem Meßbereich von 0 - 400 bar angeschlossen. Die Temperaturmessung erfolgt mit Ni-Cr-Ni-Thermoelementen der Firma Philipps. Diese sind mit einem Vergleichsstellenkorrektor der Firma Hartmann und Braun verbunden. Die Vergleichsstellentemperatur beträgt 51 °C. An den Vergleichsstellenkorrektor ist ein 12-Punkt drucker der Firma Hartmann und Braun angeschlossen. In der Hauptkolonne befinden sich 7 Temperaturmeßstellen, die sich über die Länge der Kolonne in der in Abb. 13 angezeigten Weise verteilen. Die Verteilung der 3 Temperaturmeßstellen in der Nebenkolonne ist ebenfalls aus Abb. 13 zu ersehen. Die Thermoelemente sind über Thermolokverschraubungen der Firma Philipps in die Kolonnen eingeführt und über Schneidringe abgedichtet.

3.3. Die Pumpen

Für den Gaskreislauf, für die Einstellung des Betriebsdruckes und des Rücklaufs, sowie zum Dosieren der verschiedenen Stoffe werden Kolbendosierpumpen verwendet. Obwohl Kolbendosierpumpen eine systembedingte Leckrate haben, und die Packungen einer ständigen Kontrolle bedürfen, wurden sie gewählt, weil mit ihrer Hilfe die geförderten Mengen relativ leicht ermittelt werden können.

Als Gasumlaufpumpe steht eine Kolbendosierpumpe der Firma Bran und Lütke, Hamburg mit zwei verschiedenen Motoren für 50 und für 100 Hübe pro Minute und zwei Pumpenköpfen mit 3 mm bzw. 5 mm Kolben wahlweise zur Verfügung. Damit ergibt sich bei einer Hublänge von 20 mm ein theoretischer Förderbereich von $42 \text{ cm}^3/\text{h}$ bis $2,36 \text{ l/h}$.

Das etwa 100 °C heiße Kreisgas wird zur Herabsetzung der Kompressibilität auf 0 °C abgekühlt. Dabei wird der flüssige Zustand erreicht, ohne die Phasengrenzkurve zu schneiden. Nach Verlassen der Pumpe wird das verflüssigte Kreisgas mit Hilfe von elektrischen Heizbandagen auf die Temperatur im Sumpf der Hauptkolonne aufgeheizt.

Trotz der zeitweise auftretenden Probleme mit der Kolbenabdichtung (Packung) bietet eine Kolbenpumpe gegenüber einer Membranpumpe Vorteile. Bei der Membranpumpe treten zwar keine Abdichtungsprobleme auf, jedoch sind die Schwierigkeiten bei einem Membranbruch wesentlich größer. Da das verwendete Hydrauliköl von dem komprimierten Gas in ähnlicher Weise gelöst wird, wie die zu trennenden Komponenten, muß das Mineralöl nach einem Membranbruch in zeitraubenden Reinigungsarbeiten vollständig aus der gesamten Anlage entfernt werden. Bei der chromatographischen Analyse der Proben kann sonst das Analysenergebnis verfälscht werden.

Zur Erzielung von Betriebsdrücken über 150 bar wird eine Pumpe gleichen Typs, wie für den Gasumlauf, verwendet.

Die Kolbendosierpumpe der Firma Lewa, Leonberg, die als Zulaufpumpe dient, ist für eine theoretische Leistung von 153 cm³/h bei 36 Hüben pro Minute ausgelegt. Um ein Festwerden der Fettsäuren in den Zuleitungen zu vermeiden, sind die Rohrleitungen sowie der Pumpenkopf elektrisch beheizbar. Als Vorratsbehälter für den Zulauf findet eine umgebaute Glasbürette Verwendung. Auf diese Weise kann die zugepumpte Menge ständig kontrolliert werden.

Die Rücklaufpumpe sowie alle übrigen Pumpen sind vom gleichen Typ und von gleicher Leistung wie die Zulaufpumpe. Um mehr Flexibilität in der Zusammensetzung des Zulaufs zu haben, können Schleppmittel und schwerflüchtige Stoffe mit zwei Pumpen getrennt zudosiert werden. Man kann sich so wechselnden Konzentrationen in der Kolonne leichter anpassen.

Je eine Pumpe war ursprünglich für die kontinuierliche Ausschleusung des Sumpf- und des Kopfproduktes vorgesehen. Die Pumpen för-

derten gegen Druckhalteventile der Firma Circle Seal, USA, deren Ansprechdruck auf 20 bar über den Betriebsdruck in den Kolonnen eingestellt war. Wegen der geringen Menge der Produktströme erwies es sich jedoch als zweckmäßig, die Produktmengen durch einfaches Entspannen in einen Meßzylinder zu entnehmen.

Da der Einfluß der Pulsation des Gasstromes, die durch die oben beschriebene Gasumlaufpumpe erzeugt wurde, nicht bekannt war, wurde bei einigen Versuchen für den Gasumlauf eine Dreikopfpumpe mit variabler Drehzahl und nachgeschaltetem Pulsationsdämpfer der Firma Lewa eingesetzt. Die Pumpe besaß eine maximale theoretische Leistung von 2,29 l/h.

An die Druckleitung jeder Pumpe ist ein Manometer Klasse 1 der Firma Wika mit einem Anzeigebereich von 0 bis 600 bar angeschlossen. Durch Beobachtung des Druckanstieges in der Druckleitung einer Pumpe kann festgestellt werden, ob die Pumpe fördert. Betriebsstörungen durch Verstopfung der Saugleitung und Verkleben der Ventile sowie Kavitation in den Ventilen wurden zuweilen beobachtet.

Die Druckleitungen sind durch Berstscheiben mit einer Belastungsgrenze von 420 bar abgesichert. Berstscheiben haben gegenüber Sicherheitsventilen den Vorteil, absolut dicht zu sein. Dieser Vorteil ist höher zu bewerten, als die vollständige Entspannung der Kolonne im Störfall. Des weiteren ist an den Gasaustritt der Hauptkolonne ein Kontaktmanometer angeschlossen. Der Ansprechdruck dieses Manometers liegt zwischen dem Betriebsdruck und dem maximalen Druck der Berstscheiben. Wird der eingestellte Druck überschritten, so schaltet das Kontaktthermometer sämtliche Pumpen und Thermostaten ab. Bei kleinen Druckunterschieden können auf diese Weise größere Störungen vermieden werden.

3.4. Einbau der Packungen

Die Füllkörperpackungen werden an beiden Enden durch ein Edelstahlrahtnetz mit 1,5 mm Maschenweite gesichert. Das Drahtnetz wiederum wird durch 2 mm hohe Teflonringe mit einer Wandstärke von 2 mm im Kolonnenrohr fixiert. Die beschriebene Anordnung von

Füllkörperpackung, Drahtnetz und Teflonring ist in Abb. 16 schematisch dargestellt.



Abb. 16: Einbau der Füllkörperpackung

Drahtnetz und Teflonringe haben zusätzlich zur Stützfunktion die Aufgabe, die herablaufende Flüssigkeit von der Rohrwand abzulösen und über den Kolonnenquerschnitt zu verteilen.

3.5. Temperierung der Kolonnen

Wegen der relativ großen Kolonnenfläche im Vergleich zum Kolonneninhalt muß der Isolierung und Temperierung besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Die Kolonnen sind auf ihrer gesamten Baulänge zur Temperierung mit Bleirohren umwickelt, die an verschiedene Thermostate angeschlossen sind. Über den Bleirohren befindet sich eine 5 cm dicke Isolierung aus Steinwolle.

Die Hauptkolonne wird bei isothermer Betriebsweise von einem Thermostaten beheizt. Der Wärmeträger wird am Kolonnenkopf zugeführt und läuft die Kolonne herunter bis zum unteren Kolonnenende. Dabei tritt zwischen Kopf und Sumpf eine Temperaturdifferenz von ca. 5 °C auf.

Soll die Hauptkolonne nicht isotherm betrieben werden, so können mit Hilfe von 4 Thermostaten verschiedene Temperaturprofile eingestellt werden. Dabei ist je ein Thermostat für den Sumpf, den Abtriebsteil, den Verstärkerteil und den Kopf vorgesehen. Die Nebenkolonne wird mit einem Thermostaten für den Abtriebsteil und einem für den Verstärkungsteil beheizt. Als Wärmeträgermedium wird Marlotherm S verwendet.

3.6. Erzeugung des Rücklaufs

Zur Kondensation der in der Gasphase gelösten schwerflüchtigen Stoffe kommen verschiedene Möglichkeiten in Betracht. Zum einen kann der Anteil der schwerflüchtigen Stoffe in der Gasphase durch Druckerniedrigung vermindert werden. Der Prozeß kann dann isotherm ablaufen, sofern der Joule-Thomson-Effekt durch entsprechende Maßnahmen kompensiert wird. Das entspannte Kreisgas muß nach der Abscheidung der schwerflüchtigen Stoffe wieder auf Betriebsdruck gebracht werden. Dabei fällt Rekomppressionsarbeit an.

Andere Möglichkeiten, die Lösefähigkeit des überkritischen Gases herabzusetzen, bestehen in einer Temperaturänderung. Je nach Höhe des Druckes kann eine Temperaturerhöhung oder -erniedrigung zum Erfolg führen. Im allgemeinen wird man jedoch bemüht sein, den Druck klein zu halten. Man wird sich daher meistens in dem Teil des Zustandsgebietes bewegen, in dem eine Temperaturerhöhung zur Herabsetzung der Löslichkeit des schwerflüchtigen Stoffes im Gas führt. Wenn auch die Temperaturerhöhung bei temperaturempfindlichen Stoffen als Nachteil empfunden werden kann, so ist es bei Verwendung von Schleppmitteln möglich, die benötigte Temperaturerhöhung zur Abtrennung der schwerflüchtigen Stoffe in engen Grenzen zu halten. Der wesentliche Vorteil des Verfahrens, die Trennung schwerflüchtiger Stoffe bei niedrigen Temperaturen, geht deshalb nicht verloren. Bei dieser Verfahrensweise entfallen Rekompensionsschritte im Gaskreislauf.

Eine dritte Möglichkeit wäre eine Kombination beider Verfahren, eine geringe Drucksenkung verbunden mit einer leichten Temperaturerhöhung.

Während die Entspannung immer in einem separaten Gefäß durchgeführt werden muß, kann die Temperaturerhöhung sowohl am Kopf der Trennkolonne als auch in einer separaten Nebenkolonne durchgeführt werden.

Wird durch Temperaturerhöhung am Kopf der Hauptkolonne eine partielle Kondensation des Schwerflüchtigen erzeugt, erspart man eine Rücklaufpumpe. Unterschiedliche Rücklaufverhältnisse werden durch verschieden hohe Temperaturen eingestellt. In einer zweiten Kolonne wird der restliche Anteil an Schwerflüchtigem als Produkt abgetrennt. Ein Nachteil ist, daß man die rücklaufende Flüssigkeitsmenge nicht erfassen kann, sondern mit Hilfe des Gleichgewichtsdiagramms abschätzen muß. Da bei totalem Rücklauf diese Verfahrensweise apparativ sehr einfach ist, wurde sie zu Beginn der Versuche oft angewendet.

Eine andere Verfahrensweise ist die, alles Schwerflüchtige in einer Nebenkolonne durch entsprechende Temperaturerhöhung abzutrennen und das Sumpfprodukt der Nebenkolonne in Rücklauf und Destillat aufzuteilen. Beide Verfahrensweisen sind mit der vorhandenen Apparatur möglich.

4. Versuchsdurchführung

4.1. Füllung und Betrieb der Apparatur

Bevor mit dem Füllen der Apparatur begonnen wird, werden die Kolonnenthermostaten eingeschaltet. Diese haben nach ca. 2 Stunden die eingestellte Betriebstemperatur erreicht. Nun wird die entleerte und gereinigte Anlage mit Kohlendioxid gefüllt. Der Betriebsdruck wird je nach Höhe auf zwei verschiedenen Wegen erreicht. Drücke bis zu 140 bar können dadurch eingestellt werden, daß die angeschlossene Kohlendioxid-Vorratsflasche im Wasserbad auf 40 bis 50 °C erwärmt wird. An die Flasche ist ein Sicherheitsventil der Firma Hofer angeschlossen, das auf 150 bar eingestellt ist. Die Flaschen werden vom Lieferanten mit 200 bar Prüfdruck abgedrückt.

Werden höhere Drücke als 140 bar benötigt, so wird folgendermaßen vorgegangen: Die Vorratsflasche wird auf den Kopf gestellt, und die oben beschriebene Kolbendosierpumpe fördert das Kohlendioxid flüssig in die Apparatur. Im Bypaß der Pumpe befindet sich ein Druckhalteventil der Firma Circle Seal Corp., USA, das sich beim Überschreiten des eingestellten Betriebsdruckes öffnet. Die Pumpe fördert dann im Kreislauf und der Druck kann nicht weiter ansteigen. Auf diese Weise können Betriebsdrücke bis zu 400 bar eingestellt werden.

Um Spielraum für das Lösungsmittel und die schwerflüchtigen Substanzen zu haben, wird der Druck auf einen Wert, der 5 % kleiner ist als der Enddruck, eingestellt.

Nun werden die elektrischen Heizungen am Gaseintritt der Kolonnen, die Kühlung für die Gasumlaufpumpe, sowie die Gasumlaufpumpe eingeschaltet.

Am 12-Punkt-Drucker wird das Einstellen der Temperaturen kontrolliert. Nachdem die Temperaturen ihren Sollwert erreicht haben, wird der Zulauf zugegeben. Die Zulaufpumpe kann mit Glyceriden bei einem Druck von 130 bar maximal 120 cm³/h fördern. Der Druck wird nun auf den endgültigen Betriebsdruck gebracht.

Bei Erscheinen eines Flüssigkeitsspiegels in der unteren Sichtzelle der Hauptkolonne, werden vom Sumpf (flüssig) und vom Kopf (gasförmig) der Hauptkolonne Proben genommen. Gasverluste während der Probennahme werden laufend ausgeglichen. Der Zulauf wird so eingeregelt, daß der Flüssigkeitsspiegel im Sumpf der Hauptkolonne konstant ist.

Nach dem sich im Sumpf der Nebenkolonne soviel Flüssigkeit angesammelt hat, daß in der Sichtzelle ein Flüssigkeitsspiegel zu sehen ist, wird der Zulauf abgeschaltet und die Rücklaufpumpe wird eingeschaltet. Die Rücklaufpumpe wird so eingeregelt, daß sich der Flüssigkeitsspiegel im Sumpf der Nebenkolonne auf konstanter Höhe befindet. Die gesamte in der Nebenkolonne kondensierende Flüssigkeit wird somit als totaler Rücklauf auf die Hauptkolonne zurückgegeben. Da die Rücklaufpumpe eine vernachlässigbare Druckdifferenz zu überwinden hat, beträgt ihre maximale Förderleistung ca. $150 \text{ cm}^3/\text{h}$. Diese Leistung wird bei hohen Schleppmittelanteilen auch benötigt. Nach ca. 5 Stunden werden Proben vom Sumpf der Haupt- und der Nebenkolonne (flüssig) und vom Kopf der Haupt- und der Nebenkolonne (gasförmig) genommen.

Bei kontinuierlicher Betriebsweise wird nun die Rücklaufmenge soweit verkleinert, daß der Flüssigkeitsspiegel in der Nebenkolonne ansteigt. Gleichzeitig wird Zulauf in der Mitte der Hauptkolonne aufgegeben.

Sind beide Flüssigkeitsspiegel angestiegen, wird Produkt vom Sumpf der Haupt- und der Nebenkolonne abgenommen. Dies erfolgt in der Weise, daß die Flüssigkeit in einen Meßzylinder hinein entspannt wird. Hier entweicht der gasförmige Anteil, der flüssige Anteil wird zur Kontrolle der Massenbilanz abgelesen. Schleppmittelverluste werden vernachlässigt. Am Ende der kontinuierlichen Betriebsweise werden wieder Proben genommen.

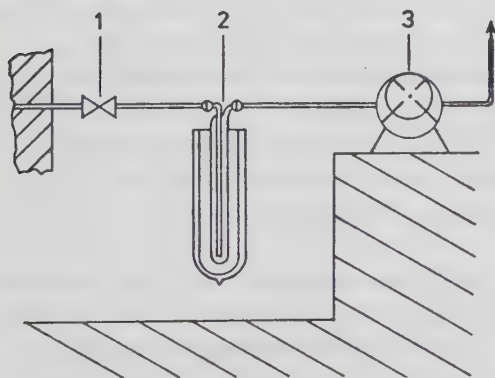
Zum Abschluß eines Versuches wird das Ventil der Gasvorratsflasche geschlossen und die Pumpen sowie die Thermostaten werden abgeschaltet. Anschließend wird die Anlage entleert. Sämtliche Rohrleitungen werden mehrmals mit Flüssiggas durchgespült.

4.2. Gesamtprobennahme

Die Probennahmestellen gehen aus Abb. 13 hervor. Zuerst werden die beiden Proben aus dem Gasstrom gleichzeitig genommen, anschließend werden die beiden flüssigen Proben genommen. Da die flüssige Phase auf eine Veränderung der Gasphase nicht sehr empfindlich reagiert, ist es auf diese Weise möglich, trotz der kleinen Volumina, Proben zu erhalten, deren Zusammensetzung durch die Manipulation während der Probennahme nicht wesentlich verändert wird. Um das Totvolumen in den Probennahmeleitungen so klein wie möglich zu halten, wird in der Hauptkolonne die Probensubstanz über Kapillaren mit 0,5 mm Innendurchmesser in der Mitte der Sichtzellen entnommen. Die Proben der Nebenkolonne werden aus der Saugleitung der Rücklaufpumpe bzw. dem Kreisgas nach Verlassen der Nebenkolonne entnommen.

Bei der Probennahme wird folgendermaßen vorgegangen:

Die Schliffe der gereinigten Probengefäße werden leicht mit Hochvakuumfett eingefettet, anschließend werden die Gefäße gewogen. Zur Probennahme wird der Kühlfalleneingang mit dem Probennahmeventil der Anlage verbunden, während an den Ausgang eine Gasuhr angeschossen wird. Der Versuchsaufbau ist der Abb. 17 zu entnehmen.



- 1 - Probennahmeventil
- 2 - Kühlfalle
- 3 - Gasuhr

Abb. 17: Versuchsaufbau zur Probennahme

Nun wird die Kühlfalle in ein Dewargefäß mit einer Kältemischung aus Aceton und Trockeneis eingetaucht. Beim vorsichtigen Öffnen des Probennahmeventils entspannt sich die überkritische Komponente. Im Probengefäß trennen sich die beiden Phasen, der kondensierbare Anteil bleibt zurück, die Gasphase wird über eine Gasuhr gemessen. Die Geschwindigkeit der Probennahme bezogen auf die überkritische Komponente betrug bei den meisten Versuchen 1 Liter in 10 Minuten. Insgesamt wird bei einer Probennahme aus der Gasphase eine Menge von 1 Liter entnommen.

Aus der flüssigen Phase wird soviel Probe entnommen, bis das aus der flüssigen Phase bei der Entspannung frei werdende Gas einer Menge von 0,3 l entspricht.

Nachdem das Probennahmeventil geschlossen ist, wird die Kältemischung entfernt. Bei der Erwärmung der Kühlfalle auf Raumtemperatur tritt weitere Entgasung der bei der Kondensationstemperatur im Kondensat gelösten überkritischen Komponente ein. Schleppmittelverluste werden an dieser Stelle vernachlässigt. Je nach Acetongehalt der Probe beträgt die Menge der im Kondensat gelösten überkritischen Komponente etwa 10 bis 20 % der Gesamtgasmenge.

Zur Verdrängung des gasförmigen Kohlendioxids in der Kühlfalle wird diese mit 1 Liter Luft gespült. Anschließend wird die Kühlfalle erneut gewogen, außerdem wird der Luftdruck sowie die Raumtemperatur abgelesen. Das Mehrgewicht der Kühlfalle gegenüber der ersten Wägung wird als Masse Lösungsmittel plus Schwerflüchtiges angesehen. Das relativ leichtflüchtige Schleppmittel wird anschließend in einem Rotationsverdampfer bei Wasserstrahlvakuum und Temperaturen von 30 bis 40 °C verdampft. Bei diesen Bedingungen konnten keine Verluste an Schwerflüchtigem festgestellt werden. Bei der abschließenden Wägung befinden sich nur noch die schwerflüchtigen Verbindungen im Probengefäß.

Zur Ermittlung der Gesamtprobenzusammensetzung wird die Gasmenge unter Berücksichtigung von Luftdruck und Raumtemperatur in Gramm Kohlendioxid umgerechnet. Die beim Spülen verdampfte Menge Lösungsmittel wird abgeschätzt und der ermittelten Schleppmittelmenge zugeschlagen.

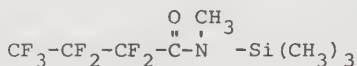
Dieses Verfahren der Probennahme ist gegenüber den sonst üblichen Verfahren bei Phasengleichgewichtsmessungen unter Druck nach der statischen Methode stark vereinfacht. Wie Vergleichsmessungen zeigten, wird der Streubereich der Meßergebnisse nur geringfügig größer.

Der in der Kühlfalle zurückgebliebene Rest wird gaschromatographisch untersucht, wenn die Menge größer als 20 mg ist.

5. Gaschromatographische Analyse

5.1. Analytik der Glyceride

Vor der chromatographischen Trennung werden die freien OH-Gruppen der Glyceride in Trimethylsilyläther übergeführt [16]. Durch die Silylierung werden die Glyceride in leichter flüchtige Derivate umgewandelt, die für die gaschromatographische Trennung geeignet sind. Als Silyliermittel wird N-Methyl-N-trimethylsilyl-heptafluorbutyramid (MSHFBA) der Firma Macherey und Nagel verwendet [17]:



Das große Atomverhältnis Fluor: Silicium von 7 : 1 wirkt sich vor allem bei der Verwendung von Flammenionisationsdetektoren günstig aus, da in den Detektoren die Zersetzung des MSHFBA-Überschusses unter stark verminderter Bildung von SiO_2 vor sich geht und hauptsächlich nicht verunreinigende oder korrodierende Siliciumverbindungen entstehen.

Bei der Silylierung wird ein Teil der Probe mit einem dreifachen Überschuß an Silylierungsmittel eine halbe Stunde bei 60°C nach kräftigem Schütteln stehen gelassen. Die Reaktion zum Trimethylsilylderivat läuft praktisch vollständig ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist auch ohne Katalysator um ein vielfaches höher, als bei anderen Silylierungsmitteln.

Bei der Silylierungsreaktion wird das H-Atom der OH-Gruppen durch eine Trimethylsilylgruppe ersetzt. Dabei entstehen über die O-Brücke die Trimethylsilylderivate. Das Glycerin wird dabei zu Tris-(trimethylsilyl)-glycerin, das Monoolein wird zu Bis-(trimethylsilyl)-monoolein, das Diolein wird zu Mono-(trimethylsilyl)-diolein umgewandelt. Das Triolein wird nicht verändert. Die Analysen sind mit einem Gaschromatographen der Firma Hewlett-Packard, Modell 5830 A durchgeführt worden. Zum Nachweis der Komponenten wird ein Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet, der gegenüber der Wärmeleitfähigkeitszelle eine wesentlich höhere Empfindlichkeit aufweist.

Eigenschaften der Trennsäule:

Säulenmaterial:	Werkstoff 4541 (V2A)
Kolonnenabmessungen:	Länge 0,35 m Innendurchmesser 2,4 mm
Trägermaterial:	Supelco
Flüssigphase:	OV 17' (Phenylsiliconöl mit 50 % Phenyl)
Trärgas:	Helium.

Der Einspritzblock wird auf einer Temperatur von 360 °C gehalten, um die Proben sofort zu verdampfen.

Bei den Analysen wird die Kolonnentemperatur mittels eines linearen Temperaturprogrammes, das mit einer Temperaturänderung von 5°/min im Bereich von 180 °C bis 340 °C arbeitet, erhöht. Die Anfangstemperatur von 180 °C wird zwei Minuten lang beibehalten. Die Endtemperatur wird 15 Minuten lang beibehalten. Der Durchsatz an Trärgas beträgt 30 ml/min. Die FID-Temperatur liegt bei 350 °C.

Die Chromatogramme werden direkt zur quantitativen Auswertung herangezogen. Die Flächen unter den einzelnen Peaks werden mit Hilfe eines elektronischen Integrators ausgewertet und in Flächenprozent ausgedruckt. In Abb. 18 ist ein Chromatogramm des verwendeten Glycerin-1-monooleats gezeigt. Mit der oben genannten chromatographischen Bestimmung wird Glycerin nicht erfaßt. Wegen der hohen Kosten der Eichsubstanzen wurde von einer experimentellen Bestimmung der Korrekturfaktoren abgesehen. Die Korrekturfaktoren wurden nach der von Kaiser [18] angegebenen Methode ermittelt.

$$f_i = \frac{M_i}{n_b \cdot 12} \quad \text{mit } M_i = \text{Molekulargewicht}$$

$$n_b = \text{verfügbare C-Atome im Molekül}$$

Verfügbar sind alle Kohlenstoffatome, welche noch Wasserstoffatome tragen, nicht verfügbar sind die Kohlenstoffatome, welche neben einer Wasserstoffbindung zwei Bindungen an Sauerstoff oder ein Heteroatom haben oder die keinen Wasserstoff und 2- bis 3-fach

an Sauerstoff oder ein Heteroatom gebunden sind. Mit 0,5 wird ein Kohlenstoffatom gerechnet, das neben einer Wasserstoffbindung einmal an ein Sauerstoff- oder an ein Heteroatom gebunden ist. In Tabelle 4 sind die Korrekturfaktoren f_i für die einzelnen Komponenten aufgeführt.

Tabelle 4: Korrekturfaktoren f_i für die Umrechnung von Flächen% in Massen%

Bis(trimethylsilyl)-monoolein	1,94
Mono(trimethylsilyl)-diolein	1,56
Triolein	1,41.

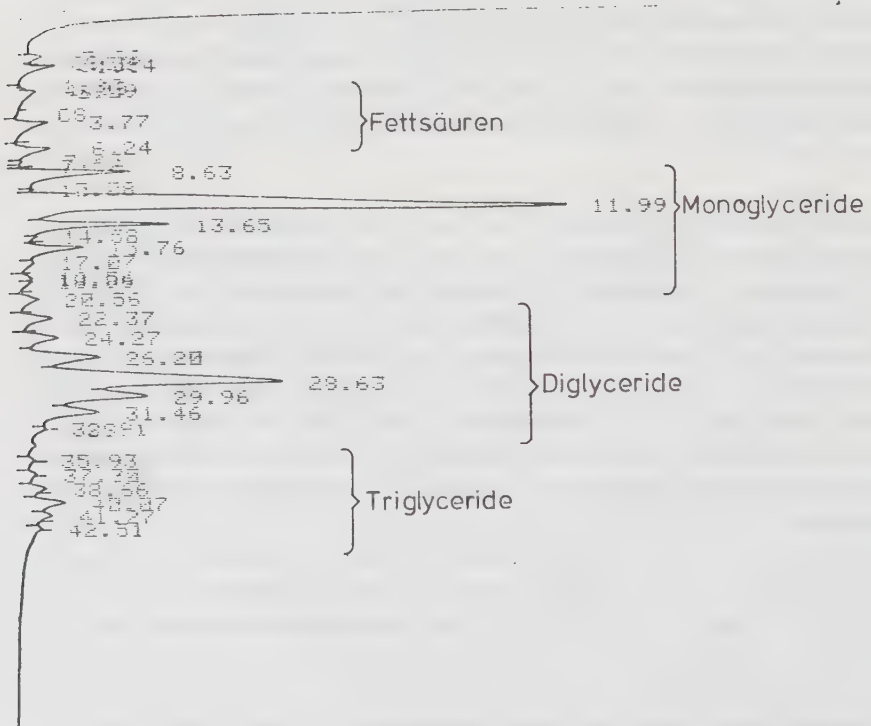


Abb. 18: Chromatogramm des eingesetzten Glycerin-1-monooleats

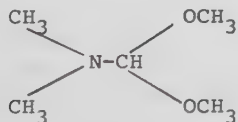
Als erstes erscheinen die Peaks der freien Fettsäuren. Diese sind in der Ausgangssubstanz zu weniger als 1 % vorhanden. Sie können sich jedoch in der Kopfprobe erheblich anreichern. Als nächstes erscheinen die Peaks der Mono-, der Di- und der Triglyceride. Da nicht nur Ölsäurederivate sondern auch Stearinsäure und Palmitinsäureglyceride vorhanden sind, werden die einfach, zweifach und dreifach mit Glycerin veresterten Fettsäuren jeweils zu Gruppen zusammengefaßt. Da der Glycerinanteil nicht ermittelt werden kann, wird bei der Untersuchung der Trennleistung der Kolonne nur das Verhältnis der Monoglyceride zu den Diglyceriden berücksichtigt. Bleiben die Glyceride länger als zwei Tage in der Apparatur, können der Triglyceridanteil und mit ihm gleich schwerflüchtige Polymerisationsprodukte in der Sumpfpote der Hauptkolonne bis zu 25 % des schwerflüchtigen Anteils ausmachen.

Für das Glycerin-1-monooleat gibt der Lieferant (Fluka) folgende Zusammensetzung in Gew% an:

Glycerin	9,3
Monooleat	66,4
Dioleat	22,7
Trioleat	1,6.

5.2. Analytik der Fettsäuren

Die Fettsäuren werden im allgemeinen auf Grund ihrer geringen Flüchtigkeit nicht direkt gaschromatographisch untersucht, sondern vorher in den entsprechenden Methylester umgewandelt. Als Veresterungsmittel wird DMF - DMA = N,N-Dimethylformamid-dimethylacetal der Firma Macherey und Nagel, Düren verwendet [19].



Zur Esterbildung werden 50 mg Probe, 1 ml Pyridin und 1 ml DMF-DMA 10 bis 15 Minuten lang auf 60 °C erhitzt.

Anschließend werden 0,5 µl dieser Lösung in den Chromatographen eingespritzt. Bei diesem Chromatographen handelte es sich um ein Gerät der Firma Perkin-Elmer, Typ 900 mit Flammenionisationsdetektor.

Eigenschaften der Trennsäule:

Säulenmaterial:	Werkstoff 4541 (V2A)
Kolonnenabmessungen:	Länge 4 m Durchmesser 1/8"
Füllung:	7,5 % Apolar auf Chromosorb W
Trägergas:	Nachgereinigter Stickstoff.

Der Einspritzblock hat eine Temperatur von 300 °C. Die Ofentemperatur wird im Bereich von 160 °C bis 220 °C mit einer Anstiegsrate von 4°/min erhöht. Die Anfangstemperatur von 160 °C wird 3 Minuten, die Endtemperatur 8 Minuten lang beibehalten [20]. Zur Identifikation der wichtigsten Fettsäuren wurden Eichsubstanzen der Firma Serva verwendet. Die Flächen unter den einzelnen Peaks werden direkt von einem angeschlossenen Integrator elektronisch ausgewertet und in Flächenprozenten ausgedruckt. Die Flächenanteile sind im Rahmen der Analysengenauigkeit identisch mit Gewichtsanteilen der entsprechenden Fettsäuren.

Als Beispiel für eine chromatographische Fettsäureanalyse ist in Abb. 19 das Gaschromatogramm eines Leinölfettsäuregemisches dargestellt. Nach dem Lösungsmittelpeak erscheinen die Fettsäuren in der Reihenfolge mit zunehmender Kohlenstoffzahl und bei gleicher Kohlenstoffzahl mit zunehmender Anzahl an Doppelbindungen.

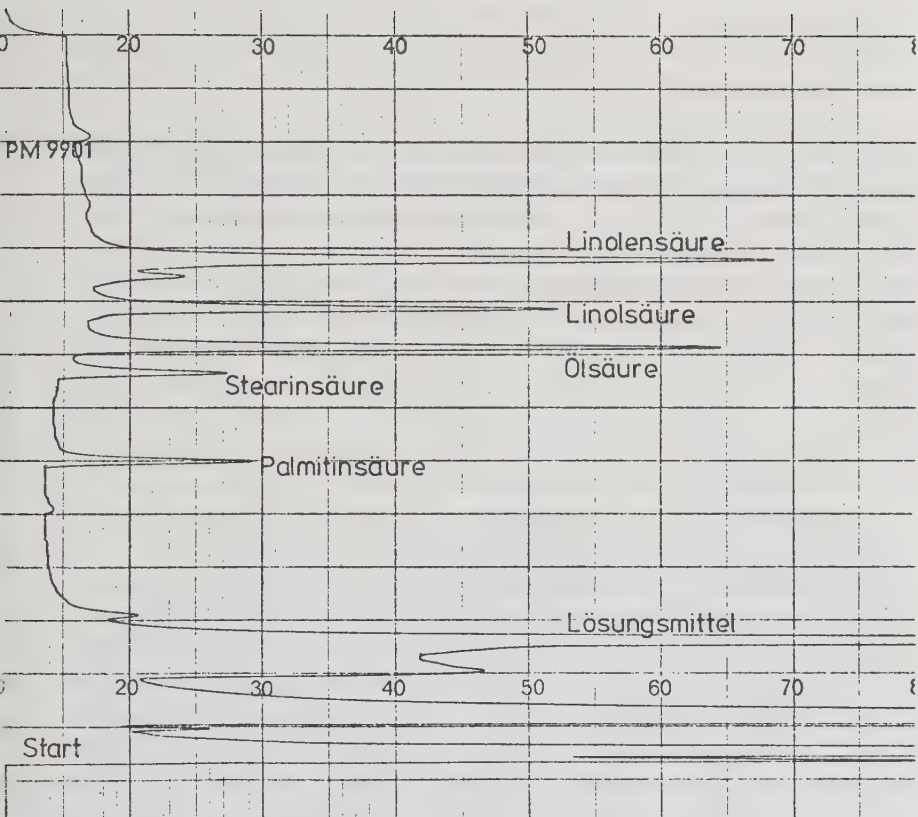


Abb. 19 Gaschromatogramm eines Leinölfettsäuregemisches

Das Leinölfettsäuregemisch hat folgende Zusammensetzung in Gew%:

Palmitinsäure	6,7
Stearinsäure	5,3
Ölsäure	23,1
Linolsäure	19,7
Linolensäure	38,4
übrige Fettsäuren	4,8

6. Diskussion des Trennverfahrens

6.1. Der Arbeitsbereich

Beim Beispiel des Systems Ölsäureglyceride - Kohlendioxid - Aceton wird man aus Gründen der Wirtschaftlichkeit bei möglichst hohen Acetongehalten, d.h. in der Nähe des kritischen Punktes des Systems arbeiten, um einen möglichst hohen Anteil an Schwerflüchtigem in der Gasphase zu erreichen. Andererseits strebt der Trennfaktor α zwischen Mono- und Dioleat bei Acetongehalten über 15 Gew% in der flüssigen Phase gegen 1, wie Abb. 20 zeigt.

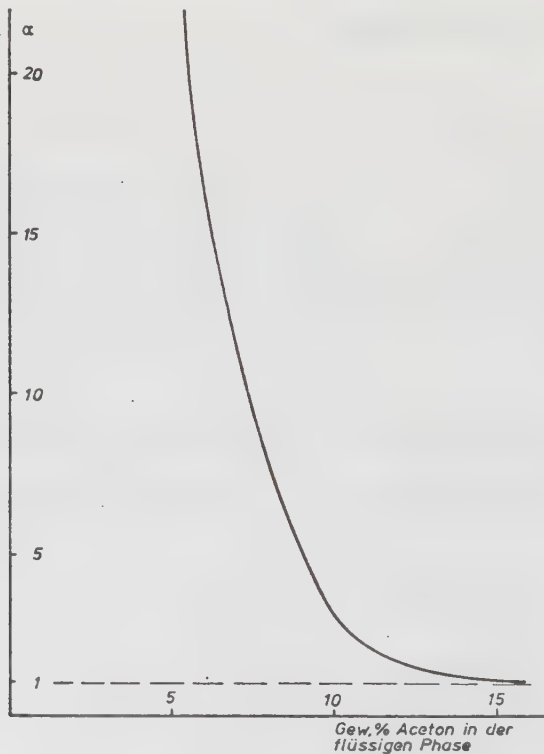


Abb. 20: Trennfaktor zwischen Mono- und Diglycerid in Abhängigkeit vom Acetongehalt der flüssigen Phase bei 70 °C und 130 bar

Außerdem geht die Dichtedifferenz von flüssiger und gasförmiger Phase in der Nähe des kritischen Punktes gegen null. Als günstiger Arbeitsbereich hat sich in diesem Fall ein Acetongehalt von 10 bis 13 % in der flüssigen Phase erwiesen. Hier beträgt der schwerflüchtige Anteil in der Gasphase bei 70 °C und 130 bar zwischen 2 und 5 Gew%. Der Trennfaktor zwischen Mono- und Diglycerid liegt in diesem Gebiet zwischen 3,2 und 1,4.

6.2. Die Zusammensetzung des Zulaufs

Beim Anfahren der Kolonne wird der Zulauf, bestehend aus einem vorgegebenen Verhältnis von Aceton zu Glycerid, in den Sumpf der Hauptkolonne gepumpt. Die Anlage ist mit CO₂ gefüllt und befindet sich hinsichtlich Druck und Temperatur im gewünschten Betriebszustand. Auf Grund der Lage der Gleichgewichtskurve bei 70 °C ist das maximale Verhältnis von Feed F zu Umlauf U vorgegeben. Die tatsächliche Lage des Mischpunktes M im Zweiphasengebiet hängt vom Verhältnis von Flüssigkeitsstrom zu Gasstrom ab, siehe Abb. 21. Das maximale Verhältnis von Zulauf zu Umlauf U₀ beträgt beispielsweise für den Zulauf F₁:0,98 und für den Zulauf F₂:0,25. Hierbei bildet sich im Grenzfall mit F₁ nur flüssige und mit F₂ nur gasförmige Phase. Bei größeren Zulaufmengen ist das System der Mischung einphasig, das bedeutet, daß der Zulauf ohne Stofftrennung in der Kolonne nach oben gepumpt wird.

Wegen der auf 120 cm³/h begrenzten Leistung der Zulaufpumpe ist nur ein maximales Mengenverhältnis von Zulauf zu Umlauf von 0,2 kg Zulauf/kg Umlauf möglich. Die meisten Versuche lagen im Bereich bis 0,1 kg Zulauf/kg Umlauf. Um unter diesen Umständen zu einer möglichst hohen Beladung der Gasphase zu kommen, muß der Zulauf beim Anfahren 70 bis 80 Gew% Aceton enthalten. Damit erzielt man in der Gasphase einen Acetongehalt von ca. 11 Gew%.

In Abb. 21 sind für ein Mengenverhältnis von Zulauf zu Umlauf von 0,2 für zwei Zuläufe mit unterschiedlichen Acetonanteilen die Verhältnisse beim Anfahren der Kolonne dargestellt. Die Zuläufe F₁ bzw. F₂ bilden zusammen mit U₀ die Mischung M₁ bzw. M₂ in der Hauptkolonne. Im Kreisgas stellen sich dann die Konzentrationen U₁ bzw. U₂ ein.

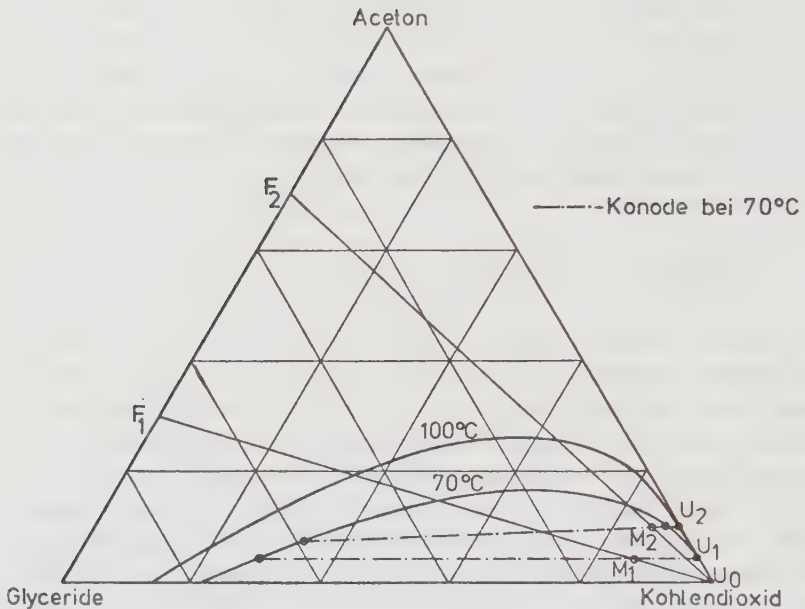


Abb. 21: Betriebszustände beim Anfahren der Anlage mit unterschiedlichen Acetonanteilen im Zulauf

Ist der aufsteigende Gasstrom einmal durch die gesamte Anlage geströmt und ist der Zulauf F_2 noch in Betrieb, so mischt sich F_2 nun mit U_2 . Der Mischungspunkt dieser beiden Ströme liegt nicht mehr im Zweiphasengebiet. Der Acetongehalt des Zulaufs muß daher nach einem Umlauf z.B. auf die Zusammensetzung F_1 verringert werden.

6.3. Darstellung des Verfahrens mit Hilfe des Dreieckdiagrammes

In den Kolonnen treten insgesamt drei Mischungszonen auf. Unter der Voraussetzung, daß jede Kolonne nur eine Trennstufe enthält, gelten bei totalem Rücklauf $L_3 = R$, kein Zulauf $F = 0$, kein Produktstrom $L_0 = 0$, $D = 0$, folgende Massenbilanzen:

Sumpf Hauptkolonne:

$$L_1 + G_3 = G_1 ;$$

Kopf Hauptkolonne:

$$G_1 + L_3 = G_2 + L_1 = M_1 ;$$

Nebenkolonne:

$$G_2 = G_3 + L_3 .$$

Die Bezeichnung der Ströme geht aus Abb. 22 hervor.

Hierbei bedeuten

G_1 - Gasstrom in der Hauptkolonne

L_1 - Flüssigkeitsstrom in der Hauptkolonne

G_2 - aus der Hauptkolonne austretender Gasstrom

G_3 - Gasumlauf

L_2 - Flüssigkeitsstrom im oberen Teil der Nebenkolonne
(bei isothermer Fahrweise = L_3)

L_3 - aus der Nebenkolonne austretender Flüssigkeitsstrom

D - Kopfproduktstrom

L_0 - Sumpfproduktstrom

R - Rücklaufstrom

F - Zulaufstrom.

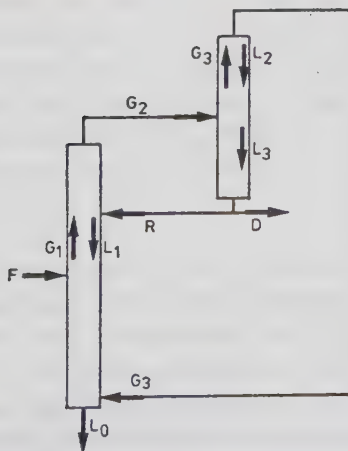


Abb. 22: Verlauf der Stoffströme in den Kolonnen

Um die Betrachtung zu vereinfachen, seien isotherme Zustände in den Kolonnen vorausgesetzt. Das bedeutet, die Hauptkolonne befindet sich auf 70°C und die Nebenkolonne auf 100°C .

Die Betrachtungen seien begonnen bei dem die Hauptkolonne verlassenden Gasstrom der Zusammensetzung G_2 , siehe Abb. 23. Dieser wird in der Nebenkolonne auf 100°C aufgeheizt. Er zerfällt entlang der 100° -Isothermen durch den Punkt G_2 in den Kreisgasstrom G_3 und in den flüssigen Stoffstrom L_2 , der bei isothermen Verhältnissen gleich L_3 ist. Die Massenverhältnisse sind durch die Strecken $\overline{L_3G_2}$ bzw. $\overline{G_2G_3}$ festgelegt. Der Rücklauf (identisch mit L_3) bildet am Kopf der Hauptkolonne zusammen mit dem Gasstrom G_1 bei 70°C die Mischung M_1 . Diese zerfällt entlang der 70° -Isothermen durch M_1 in den Gasstrom G_2 und in den Flüssigkeitsstrom L_1 . Der Kreisgasstrom G_3 bildet im Sumpf der Hauptkolonne zusammen mit dem Flüssigkeitsstrom L_1 den Gasstrom G_1 , womit der Kreislauf geschlossen wäre.

Der Kreisgasstrom muß möglichst weitgehend von Schwerflüchtigem befreit sein, das bedeutet, daß der Punkt G_3 möglichst nahe bei der Dreiecksseite CO_2 - Aceton liegen muß. Dies ist schon bei 100°C der Fall.

Die Sumpftemperatur der Nebenkolonne hat auf die Abtrennung des Schwerflüchtigen keinen Einfluß. Ist die Sumpftemperatur niedriger als die Kopftemperatur, liegt L_3 bei unverändertem Rücklaufstrom im einphasigen Gebiet. Damit L_3 auf der Phasengrenzlinie von z.B. 70°C zu liegen kommt, muß die Rücklaufmenge vergrößert werden, da der Kreisgasstrom G_3 durch die Umlaufpumpe festgelegt ist.

Da die Regelung der Rücklaufmenge über einen konstanten Flüssigspiegel im Schauglas der Nebenkolonne erfolgt, muß bei einer Sumpftemperatur von 70°C in der Nebenkolonne die Rücklaufmenge um 66 Gew% vergrößert werden. Das Dreiecksdiagramm Abb. 23 zeigt, daß sich dadurch die Zustände in der Hauptkolonne praktisch nicht ändern werden. Da G_3 konstant bleibt, kann eine Vergrößerung von L_3 nur durch eine Vergrößerung von G_2 ausgeglichen werden. Die übrigen Ströme in der Kolonne werden sich kaum ändern. Mit anderen Worten, bewirkt eine niedrigere Temperatur im Sumpf der

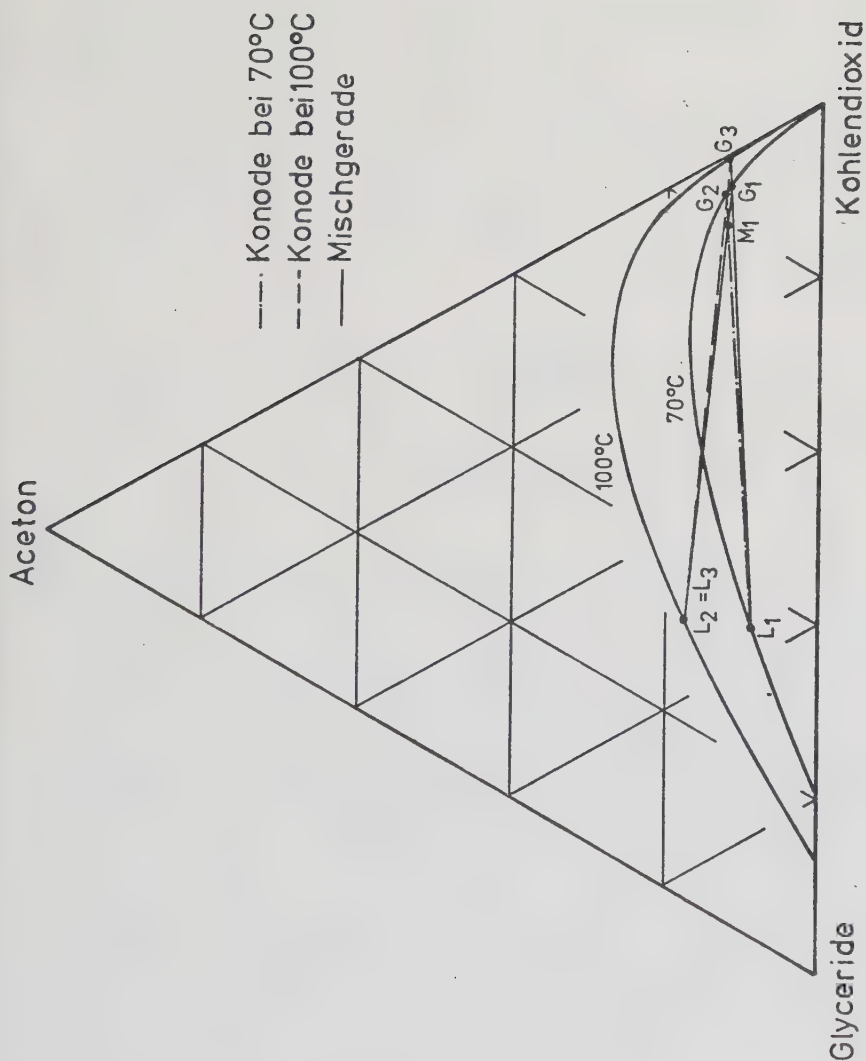


Abb. 23: Darstellung des Trennverfahrens im Dreiecksdiagramm bei vollständigem Rücklauf und isothermer Betriebsführung in den Kolonnen:
Hauptkolonne 70 °C ; Nebenkolonne 100 °C

Nebenkolonne als im Kopf lediglich, daß ein größerer Stoffstrom zwischen der Nebenkolonne und dem Kopf der Hauptkolonne im Kreislauf gefördert wird. Außerdem sind bei Entnahme von Kopfprodukt die Verluste an überkritischer Komponente besonders groß. Daraus ergibt sich die Folgerung, daß bei tieferer Temperatur im Abtriebsteil als im Verstärkerteil und bei isothermer Betriebsführung der Abtriebsteil der Nebenkolonne für den Trennprozeß nicht notwendig ist. Eine Abnahme von L_1 , die sich durch eine Verkürzung der Strecke $\overline{M_1 G_2}$ andeutet, wird durch eine größere Gesamtmenge M_1 ausgeglichen.

Will man die Verluste an überkritischer Komponente bei Entnahme von Kopfprodukt besonders gering halten, muß die Temperatur im Sumpf der Nebenkolonne möglichst hoch sein. Dieser Fall sei mit Hilfe von Abb. 24 am Beispiel einer Sumpftemperatur von 110°C bei sonst gleichen Bedingungen diskutiert.

Die Zusammensetzungen des Gasstromes G_3 und des Flüssigkeitsstromes L_2 im Verstärkerteil der Nebenkolonne sind die gleichen, wie sie bei isothermer Betriebsführung besprochen wurden. Abweichend davon wird der Flüssigkeitsstrom L_2 im unteren Kolonnenabschnitt auf 110°C aufgeheizt. Er zerfällt entlang einer Isothermen der 110°C -Phasengrenzlinie in den Flüssigkeitsstrom L_3 und in den Gasstrom G_{3a} . Aufgrund der Streckenverhältnisse nach dem Hebelgesetz ist der Gasstrom der Zusammensetzung G_{3a} im Vergleich zum eintretenden Gasstrom G_2 so klein, daß er die Konzentrationen in der Nebenkolonne praktisch nicht beeinflusst.

Diese Überlegungen seien anhand eines Zahlenbeispiels erläutert:

Die äußeren Stoffströme seien gleich null, d.h.

$$F = L_0 = D = 0 \quad ; \quad L_3 = R \quad ;$$

Die Hauptkolonne befinde sich auf einer Temperatur von 70°C , in der Nebenkolonne sollen überall 100°C herrschen, d.h. $L_2 = L_3$. Durch die Umlaufpumpe wird ein Kreisgasstrom von $G_3 = 1 \text{ kg/h}$ mit einem Acetongehalt von 10 Gew% vorgegeben. Die Ströme G_3 und L_3 in der Hilfskolonne werden nach dem Hebelgesetz durch die Strecken

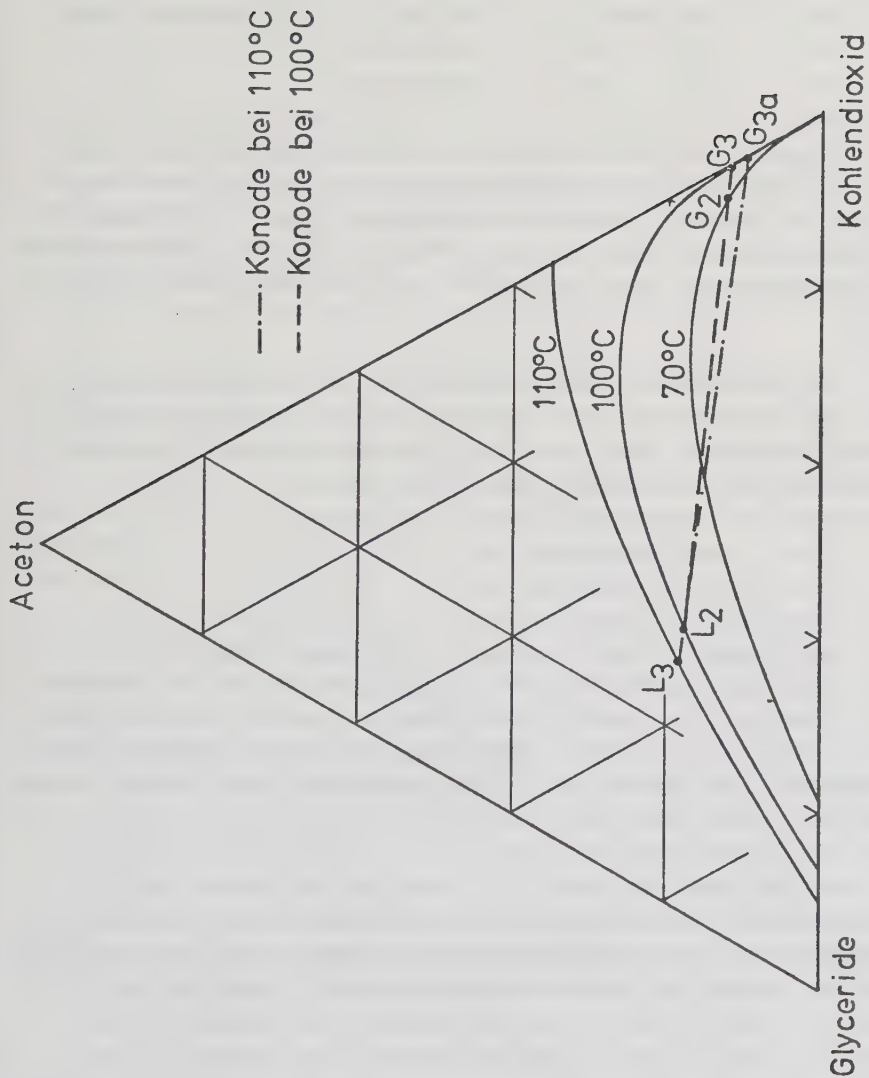


Abb. 24: Darstellung des Trennverfahrens im Dreiecksdiagramm bei vollständigem Rücklauf, isothermer Betriebsführung der Hauptkolonne von 70 °C und 110 °C im Sumpf bzw. 100 °C im Kopf der Nebenkolonne

$\overline{L_3 G_2}$ bzw. $\overline{G_2 G_3}$ in Abb. 23 dargestellt. Wenn $G_3 = 1 \text{ kg/h}$ beträgt, ist nach dem Hebelgesetz $L_3 = 0,082 \text{ kg/h}$. Da die gesamte Länge der Konnode $\overline{L_3 G_3}$ der Menge des eintretenden Gasstromes G_2 entspricht, entfallen auf $G_2 = 1,082 \text{ kg/h}$.

Die Mengenbilanz über den Kopf der Hauptkolonne verlangt, daß $G_1 + L_3 = L_1 + G_2$ ist. Die Mischung M_1 , die aus den Stoffströmen L_3 und G_1 gebildet wird, zerfällt entlang einer 70°C -Isothermen in den austretenden Gasstrom G_2 und in den abwärts laufenden Flüssigkeitsstrom L_1 . Da G_2 festliegt, ist auch die Lage von L_1 bekannt.

Aus der Mengenbilanz um den Sumpf der Hauptkolonne ergibt sich, daß G_1 auf dem Schnittpunkt der Mischgeraden $\overline{L_1 G_3}$ mit der Phasengrenzlinie liegt. Damit ist auch G_1 festgelegt. Für die Stoffströme in der Hauptkolonne ergibt sich damit

$$L_1 = 0,088 \text{ kg/h und}$$

$$G_1 = 1,088 \text{ kg/h.}$$

Da diese Werte dem Diagramm Abb. 23 entnommen wurden, sind sie mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet. Im vorliegenden Beispiel liegen die Punkte G_1 und G_2 näher beieinander als der Zeichnung entspricht. Damit wäre allerdings eine eindeutige graphische Darstellung der Verhältnisse im Dreiecksdiagramm im gegebenen Maßstab nicht mehr möglich.

Wird Kopfprodukt entnommen, d.h. nimmt das Rücklaufverhältnis endliche Werte an, verringert sich entsprechend der Rücklaufstrom. In der graphischen Darstellung wandert dabei der Punkt G_2 auf den Punkt G_1 zu, um im Grenzfalle ohne Rücklauf mit ihm zusammen zu fallen. Der Flüssigkeitsstrom L_1 verringert sich entsprechend dem Rücklauf R . Da der Unterschied zwischen G_1 und G_2 bei dem gewählten System im allgemeinen sehr gering ist, kann das Rücklaufverhältnis nicht in so großem Maße variiert werden, daß experimentell gesicherte Konzentrationsänderungen im Kopfprodukt festgestellt werden können.

7. Ergebnisse der Versuche mit einem Glyceridgemisch

7.1. Trennung der Ölsäureglyceride

Mit dem in den Kapiteln 2.4. und 6. diskutierten System aus Kohlendioxid als Überkritischer Komponente, Aceton als Schleppmittel und einem Glyceridgemisch als zu trennende Komponenten, wurden Versuche bei verschiedenen Acetonanteilen, unterschiedlichen Temperaturen in der Nebenspalte sowie unterschiedlichen Kreisgasmengen bei einem Druck von 130 bar und einer Temperatur von 70 °C in der Hauptspalte durchgeführt.

Die Kreisgasmenge konnte nicht einfach unter Berücksichtigung der theoretischen Förderleistung der Pumpe und der Kompressibilität des Fördermediums ermittelt werden, da die Förderleistung deutlich geringer war. Die Fördermenge wurde deshalb aus der Probenzusammensetzung beim Anfahren der Spalte ermittelt, siehe auch Abb. 25. Der Zulauf aus Glyceridgemisch und Aceton mischt sich anfangs mit reinem Kohlendioxid. Da kein Rücklauf erfolgt, sollte die Zusammensetzung der Proben vom Sumpf und vom Kopf der Hauptspalte bei genügend kleinen Geschwindigkeiten dem Phasengleichgewicht entsprechen. Die so bestimmte Konode und die Mischgerade, die Zulauf und reinen Kohlendioxidumlauf miteinander verbindet, schneiden sich im Mischpunkt. Da die Zulaufmenge bekannt ist, läßt sich mit Hilfe des Hebelgesetzes die Umlaufmenge ermitteln. Im Falle des Anfahrzustandes, der in Abb. 25 dargestellt ist, beträgt der Zulaufstrom 100 g/h. Damit ergibt sich für den Gasumlauf ein Wert von 500 g/h. Allgemein zeigte sich für Kohlendioxid als Überkritische Komponente, bei einem Betriebsdruck von 130 bar und einer Temperatur am Pumpenkopf von 5 °C, daß die an der Umlaufpumpe eingestellte Leistung in cm^3/h in etwa der praktischen Förderleistung in g/h entspricht.

Als Störfaktoren, die zu einer Verminderung der Förderleistung der Gasumlaufpumpe führen, sind einerseits Temperaturschwankungen im Pumpenkopf und andererseits Verstopfen der Ventile zu nennen. Eine Temperaturerhöhung am Pumpenkopf bewirkt eine Vergrößerung der Kompressibilität der Überkritischen Komponente im Gasumlauf und verringert damit die Förderleistung. Rückstände, die beim Abrieb der Packung entstehen, sowie aus dem Kreisgas auskristalli-

sierte Glyceride setzen sich in den Ventilen ab und verhindern ein vollständiges Öffnen und Schließen derselben.

Die bei der Garumlaufpumpe beobachteten Betriebsstörungen traten auch zuweilen bei der Rücklaufpumpe auf. Die Rücklaufmenge dürfte deshalb mit einem Fehler von 20 % behaftet sein.

Die Apparatur wurde vorbereitet, wie unter 4.1. dargestellt. Zu Beginn der Versuchsreihe wurden 50 cm^3 eines Gemisches aus 30 Volumenteilen Glycerid und 70 Volumenteilen Aceton mit $120 \text{ cm}^3/\text{h}$ entsprechend 100 g/h in die Hauptkolonne hineingepumpt. Der Betriebsdruck betrug 130 bar, die Hauptkolonne hatte eine Temperatur von ca. 70°C und die Umlaufmenge des Kreisgases betrug 500 g/h . Nachdem 30 cm^3 des Zulaufgemisches zugegeben waren, wurden, während die Zulaufpumpe weiterlief, Proben vom Kopf der Haupt- und der Nebenkolonne (gasförmig) sowie vom Sumpf der Kolonnen (flüssig) genommen. Die Zusammensetzung dieser Proben ist als Vers.Nr. 1 der Tabelle 5a zu entnehmen. In dieser Tabelle ist neben der Temperatur der Stelle in der Apparatur, von der die Probe entnommen wurde, die Zusammensetzung der entnommenen Proben aufgeführt. Die Aceton- und Glyceridanteile sind in Gewichtsprozenten angegeben. Der Kohlendioxidanteil ergibt sich als Differenz zu 100 %. Da der Anteil an freiem Glycerin in den Proben gaschromatographisch mit dem geschilderten Verfahren nicht erfaßt wurde, wurden die Chromatogramme unter Berücksichtigung der Korrekturfaktoren aus Tabelle 4 so ausgewertet, als enthielten sie nur Mono- und Diglyceride. In der vierten Spalte sind Gewichtsprozent Monoglyceride angegeben. Die Menge der Diglyceride ergibt sich als Differenz zu 100 %. Außer den eigentlichen Versuchsergebnissen ist der Tabelle zu entnehmen, mit welchen Mengen die Apparatur gefüllt wurde und wie groß der Rücklaufstrom war.

Anschließend wurden noch einmal $21,3 \text{ cm}^3$ des gleichen Zulaufgemisches zugepumpt und 6 Stunden mit totalem Rücklauf gefahren. Die Menge des Rücklaufstromes betrug dabei $50,3 \text{ cm}^3/\text{h}$. Die Ergebnisse der Probennahme sind unter Vers.Nr. 2 in Tabelle 5a wiedergegeben. Die Versuchsergebnisse ergeben bei einem Acetongehalt von 11,8 Gew% im Sumpf der Hauptkolonne und von 13,7 Gew% im Kopf der Hauptkolonne eine Monoglyceridkonzentration von 25,7 %

Tabelle 5a:

System: Kohlendioxid-Glyceride-Aceton ; P = 132 bar ; Gasumlauf: 500 g/h
diskontinuierliche Betriebsweise mit vollständigem Rücklauf

Vers. Nr.	Sumpf Hauptkolonne (flüssig)					Kopf Hauptkolonne (gasförmig)					Sumpf Nebenkolonne (flüssig)					Kopf Nebenkolonne (gasförmig)		
	T ₁ °C	Aceton Gew%	Glyceride Gew%	Mono-/ Di- glycerid	T ₇ °C	Aceton Gew%	Glyceride Gew%	Mono-/ Di- glycerid	T ₈ °C	Aceton Gew%	Glyceride Gew%	Mono-/ Di- glycerid	T ₁₀ °C	Aceton Gew%	Glyceride Gew%			
1	eingefüllte Menge: 50 cm ³ (Glyceride/Aceton 30/70)																	
	73	9,5	58,5	56,9	78	11,7	2,0	92,3	71	-	-	-	106	10,3	0,5			
2	eingefüllte Menge: + 21,3 cm ³ (Glyceride/Aceton 30/70)																	
	70	11,8	52,9	25,7	79	13,7	4,3	84,5	71	15,1	41,2	85,3	105	11,2	0,2			
4	eingefüllte Menge: + 10 cm ³ (Glyceride/Aceton 30/70)																	
	72	10,2	48,4	51,4	79	12,2	5,2	-	71	15,3	33,7	91,3	105	11,7	0,9			

Tabelle 5b:

System: Kohlendioxid-Glyceride-Aceton ; P = 132 bar ; Gasumlauf: 500 g/h
kontinuierliche Betriebsweise

Vers. Nr.	Sumpf Hauptkolonne (flüssig)				Kopf Hauptkolonne (gasförmig)				Sumpf Nebenkolonne (flüssig)				Kopf Nebenkolonne (gasförmig)		
	T ₁ °C	Aceton		Mono-/ Di- glycerid	T ₇ °C	Aceton		Mono-/ Di- glycerid	T ₈ °C	Aceton		Mono-/ Di- glycerid	T ₁₀ °C	Aceton	Glyceride Gew%
		Glyceride	Gew%			Glyceride	Gew%			Glyceride	Gew%				
3	Zulauf: 17,3 cm ³ /h (Glyceride/Aceton 80/20) ; Rücklauf: 15,3 cm ³ /h ; Kopfprodukt: 1,8 cm ³ /h Sumpfpfprodukt: 14,5 cm ³ /h														
	74	10,3	57,6	43,7	79	8,5	2,7	88,1	71	3,0	45,0	90,7	105	9,2	0,5
5	Zulauf: 16,3 cm ³ /h (Glyceride/Aceton 70/30) ; Rücklauf: 23 cm ³ /h ; Kopfprodukt: 4,9 cm ³ /h Sumpfpfprodukt: 11,4 cm ³ /h														
	73	11,6	56,8	37,5	79	10,4	3,1	94,0	73	14,3	35,6	84,8	106	12,5	0,4
6	Zulauf: 16,6 cm ³ /h (Glyceride/Aceton 60/40) ; Rücklauf: 38,2 cm ³ /h ; Kopfprodukt: 8,2 cm ³ /h Sumpfpfprodukt: 8,4 cm ³ /h														
	73	9,3	52,7	29,7	79	10,5	4,1	87,0	72	14,5	28,5	84,7	105	12,8	0,5

bzw. von 84,5 %. Im Kopf der Hauptkolonne reichern sich demnach die Monoglyceride an, während sich im Sumpf der Hauptkolonne die Diglyceride anreichern.

Im Anschluß an den Versuch mit unendlichem Rücklaufverhältnis, wurden Versuche mit Rücklaufverhältnissen zwischen 2,9 und 6,7 bei verschiedenen Acetonanteilen des Zulaufs durchgeführt. Die Versuchsergebnisse mit kontinuierlicher Betriebsführung sind in Tabelle 5b zusammengestellt. Der Tabelle ist zusätzlich zu den Angaben von Tabelle 5a zu entnehmen, wie groß die zu- und abfließenden Stoffströme ohne den Kohlendioxidanteil waren. Das anfangs gewählte Volumenverhältnis von Glycerid zu Aceton von 80/20 im Zulauf erwies sich bald als zu groß (Vers.Nr. 3). Die Apparatur verarmte an Aceton. Dies äußerte sich in einer Verringerung der Kopfproduktmenge. Deshalb wurden noch einmal 10 cm³ des Zulaufs aus 30 Volumenteilen Glyceriden und 70 Volumenteilen Aceton hinzugepumpt. Nach 4-stündigem vollständigen Rücklauf mit 61,2 cm³/h wurden erneut Proben genommen (Vers.Nr. 4, Tabelle 5a). Im Anschluß daran wurden kontinuierliche Versuche mit Volumenverhältnissen Glyceride/Aceton von 70/30, Vers.Nr. 5, Tabelle 5b und 60/40, Vers.Nr. 6, Tabelle 5b gefahren. Erst in einem Zulaufgemisch aus 60 Volumenteilen Glycerid und 40 Volumenteilen Aceton war die Acetonmenge groß genug, um die Acetonverluste bei der Produktentnahme auszugleichen.

Nachfolgend wurden die Zusammensetzungen der Proben der oben beschriebenen Versuche in das Phasengleichgewichtsdiagramm Abb. 9 eingezeichnet, Abb. 25 bis 30.

Die Diagramme zeigen, daß die Zusammensetzungen von flüssigen und gasförmigen Proben aus den Kolonnen auf der jeweiligen Gleichgewichtslinie liegen. Das gilt sowohl für kontinuierliche als auch für diskontinuierliche Betriebsweise.

Es wurden noch weitere Versuche mit dem System Kohlendioxid - Ölsäureglyceride - Aceton durchgeführt, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, weil sie im wesentlichen die besprochenen Ergebnisse bestätigen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 9 - 19 im Anhang zusammengestellt.

Abb. 25:

Darstellung der
Probenzusammen-
setzung des Ver-
suchs Nr. 1, Ta-
belle 5a im Drei-
ecksdiagramm
"Anfahrzustand"

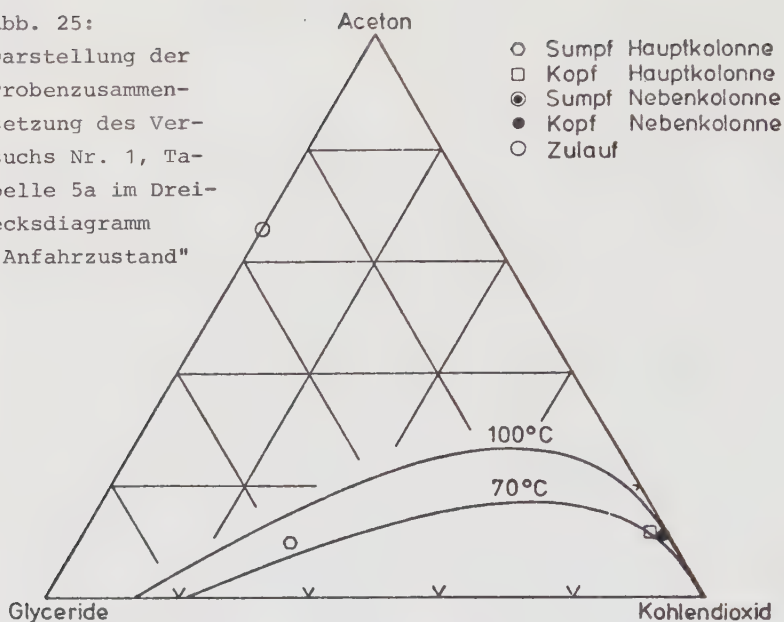


Abb. 26:

Darstellung der
Probenzusammen-
setzung des Ver-
suchs Nr. 2, Ta-
belle 5a im Drei-
ecksdiagramm
vollständiger
Rücklauf

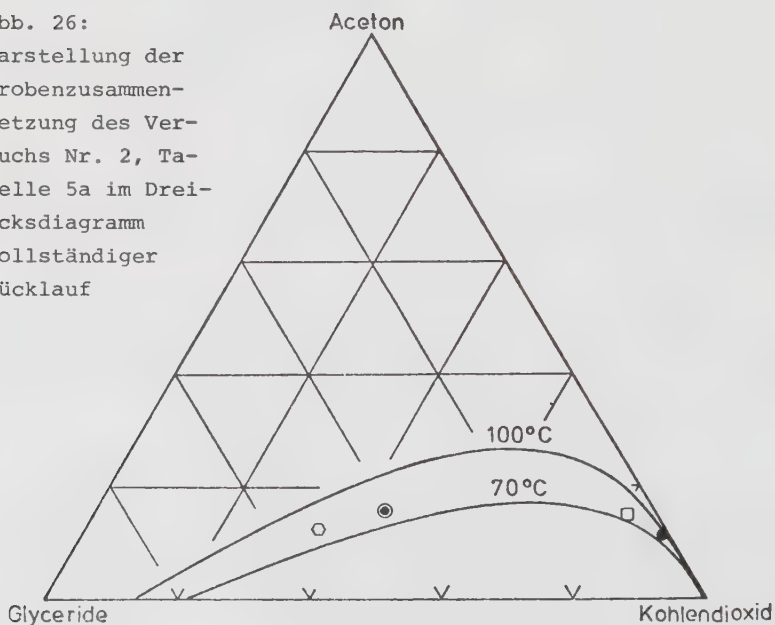


Abb. 27:

Darstellung der
Probenzusammen-
setzung des Ver-
suchs Nr. 3, Ta-
belle 5b im Drei-
ecksdiagramm
kontinuierliche
Betriebsweise

- Sumpf Hauptkolonne
- Kopf Hauptkolonne
- Sumpf Nebenkolonne
- Kopf Nebenkolonne
- Zulauf

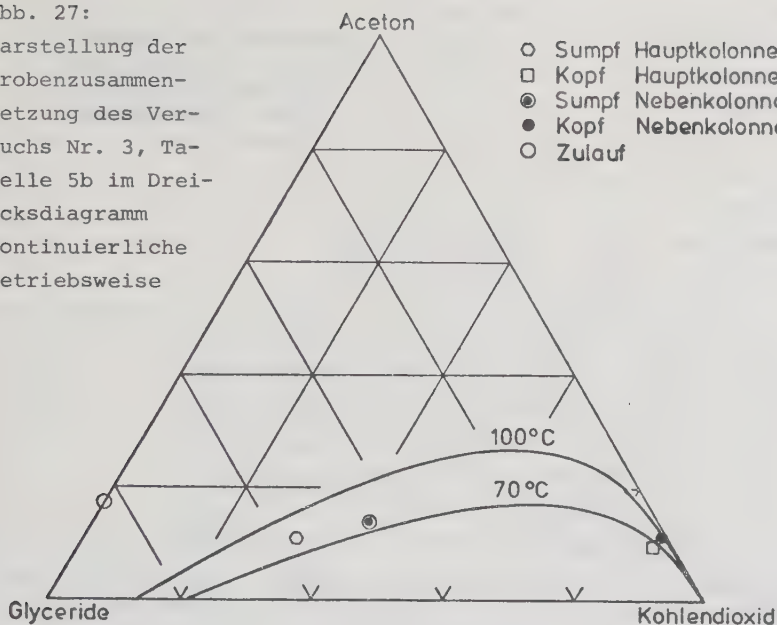


Abb. 28:

Darstellung der
Probenzusammen-
setzung des Ver-
suchs Nr. 4, Ta-
belle 5a im Drei-
ecksdiagramm
vollständiger
Rücklauf

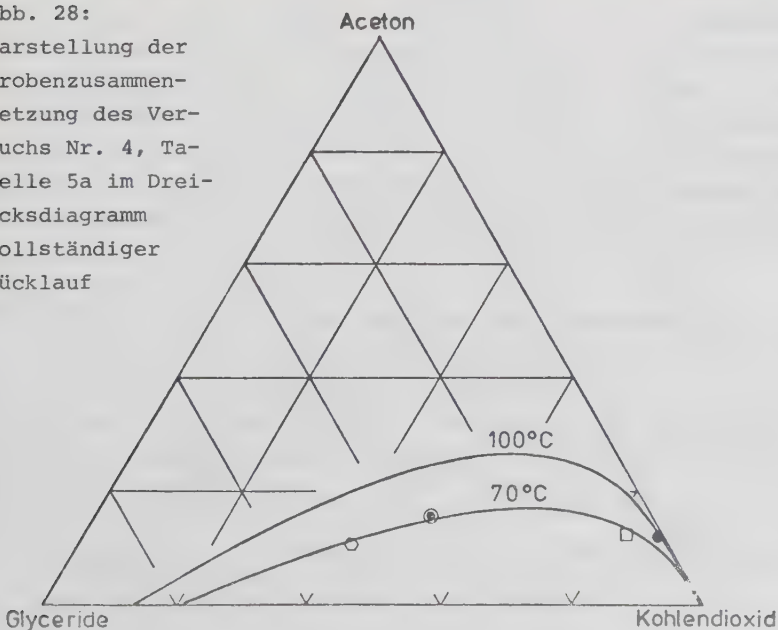


Abb. 29:

Darstellung der
Probenzusammen-
setzung des Ver-
suchs Nr. 5, Ta-
belle 5b im Drei-
ecksdiagramm
kontinuierliche
Betriebsweise

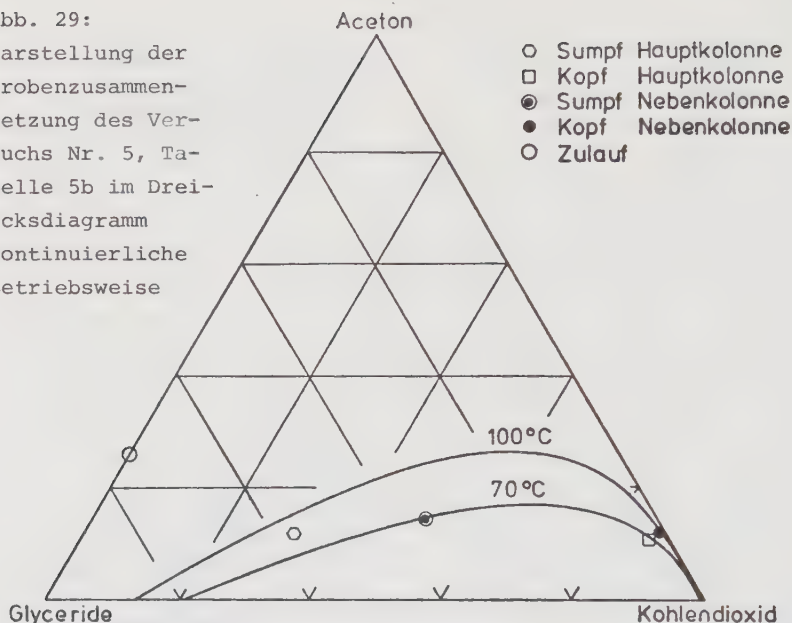
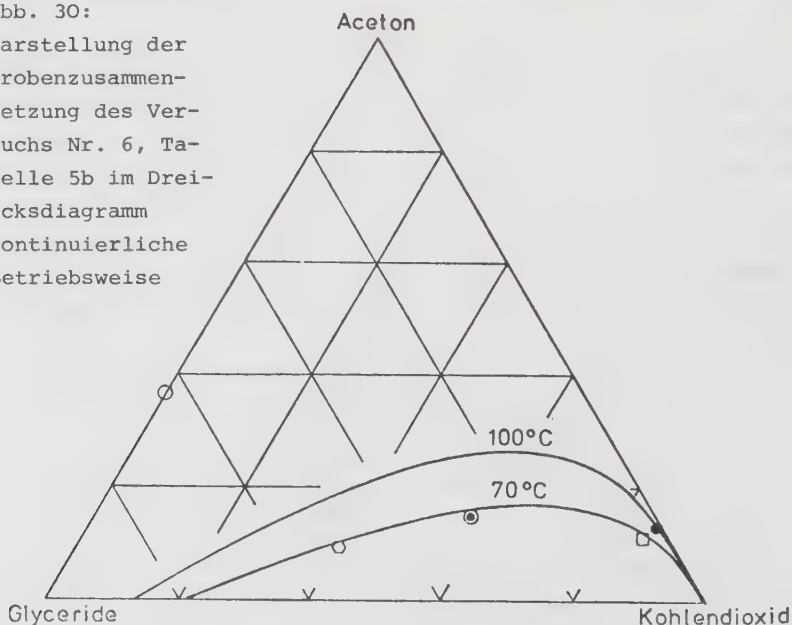


Abb. 30:

Darstellung der
Probenzusammen-
setzung des Ver-
suchs Nr. 6, Ta-
belle 5b im Drei-
ecksdiagramm
kontinuierliche
Betriebsweise



Die theoretische Trennstufenzahl n_{th} der Kolonne wurde für die Trennung Monoglycerid/Diglycerid aus den Versuchsergebnissen mit Hilfe der Gleichung von Fenske ermittelt.

Diese Beziehung lautet:

$$n_{th} = \log \left(\frac{x_{D1}}{x_{D2}} \cdot \frac{x_{B2}}{x_{B1}} \right) \frac{1}{\log \bar{\alpha}}$$

mit x_{D1} = Monoglyceridanteil im Kopf der Hauptkolonne
 x_{D2} = Diglyceridkonzentration am Kopf der Hauptkolonne
 x_{B1} = Monoglyceridkonzentration im Sumpf der Hauptkolonne
 x_{B2} = Diglyceridkonzentration im Sumpf der Hauptkolonne
 $\bar{\alpha}$ = mittlere relative Flüchtigkeit der Monoglyceride zwischen Sumpf und Kopf der Hauptkolonne

Obwohl diese Beziehung nur für $v = \infty$ gilt, wurde sie auch bei den übrigen verhältnismäßig hohen Rücklaufverhältnissen zur Berechnung der theoretischen Trennstufenzahl angewendet. Zur Ermittlung der mittleren Flüchtigkeit $\bar{\alpha}$ diente Abb. 20, in der der Trennfaktor zwischen Mono- und Diglycerid in Abhängigkeit vom Acetongehalt der flüssigen Phase aufgetragen ist. Der Acetongehalt der gasförmigen Kopfproben wurde mit Hilfe des Gleichgewichtsdiagramms Abb. 9 in den Acetongehalt der koexistierenden flüssigen Phase umgerechnet. Aus den Werten für den Trennfaktor am Kopf und am Sumpf der Hauptkolonne wurde das arithmetische Mittel gebildet, um es in die Fenske-Gleichung einzusetzen. Das Rücklaufverhältnis ergab sich aus dem Verhältnis von Rücklauf zu Kopfprodukt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Aus den in der Tabelle dargestellten Versuchen geht hervor, daß die theoretische Stufenzahl etwa 2 betrug. Wegen des steilen Verlaufs des Trennfaktors gegenüber dem Acetongehalt, sind die Schwankungen im Schleppmittelgehalt von so großem Einfluß, daß die Änderung der Trennwirksamkeit der Kolonne mit dem Rücklaufverhältnis nicht mehr signifikant ist.

Tabelle 6:

$\bar{\alpha}$	v	n_{th}
4,4	0	1,5
2,0	∞	4,0
2,6	6,7	2,6
2,9	4,5	2,1
3,6	5,0	1,7
4,6	5,0	1,5
5,5	5,0	1,4
3,5	∞	1,8
3,5	2,9	1,9
3,5	2,9	2,4
3,5	2,9	2,2
3,4	3,1	2,0
5,4	3,1	1,6

7.2. Der Einfluß des pulsierenden Gasstromes

Weiterhin wurde in einer Reihe von Versuchen geprüft, welchen Einfluß die Pulsation des Kreisgases auf die Versuchsergebnisse hat. Dazu wurde die Einkopfkolbendosierpumpe durch eine Dreikopf-kolbendosierpumpe mit variabler Drehzahl und nachgeschaltetem Pulsationsdämpfer der Firma Lewa ersetzt. Die größte Pulsation tritt bei der Einkopfpumpe bei Verwendung des Pumpenkopfes mit 5 mm Kolben und einem Hub von 20 mm auf. Setzt man die maximale Pulsationsamplitude dem Hubvolumen von $0,39 \text{ cm}^3$ gleich, so beträgt sie, unabhängig von der Hubfrequenz, ebenfalls $0,39 \text{ cm}^3$. Bezogen auf den freien Kolonnendurchmesser von $1,13 \text{ cm}^2$ ergibt sich damit eine maximale Hubhöhe von 3,5 mm. Diese maximale Pulsation gilt nur für den Sumpf der Hauptkolonne. Wegen der hohen Kompressibilität der Gasphase, ist die Pulsation am Kolonnenkopf wesentlich geringer, aber an der Zeigerbewegung des Manometers noch deutlich erkennbar.

Bei der Dreikopfpumpe kamen 3 mm Kolben mit einem größten Hub

von 15 mm zum Einsatz. Das maximale Hubvolumen betrug hier bei einem Kolbenhub von 7,5 mm bei allen drei Pumpenköpfen $0,05 \text{ cm}^3$. Um die gleiche Förderleistung wie die Einkopfpumpe zu erzielen, wurde die Hubfrequenz der Dreikopfpumpe entsprechend erhöht. Damit konnte die maximale Pulsationsamplitude bereits auf ca. $1/10$ reduziert werden. Wird noch in Rechnung gestellt, daß der Pulsationsdämpfer zusammen mit der erhöhten Hubfrequenz eine weitere Verminderung um etwa den gleichen Faktor bewirkt, dürfte die Pulsation des Kreisgases mit der Dreikopfpumpe um ein bis zwei Größenordnungen geringer als bei Verwendung der Einkolbenpumpe gewesen sein. Trotz dieser großen Differenz konnte kein Unterschied in den Ergebnissen zwischen den beiden Versuchsreihen beobachtet werden. Die Versuchsergebnisse befinden sich in den Tabellen 20 und 21 im Anhang.

7.3. Einfluß der Gasgeschwindigkeit auf die Trennleistung der Füllkörperkolonne

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Trennleistung der Füllkörperkolonne am Beispiel der Ölsäureglyceride bei Veränderung der Gasumlaufmenge untersucht [21],[22]. Dazu wurden an der Gasumlaufpumpe Fördermengen von 0,2 bis 2,2 l/h eingestellt. Wie unter 7.1. erwähnt, entspricht dies in etwa einer Förderleistung von 0,2 bis 2,2 kg Kohlendioxid/h.

Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 31 dargestellt. Als Maß für die Trennleistung der Füllkörperkolonne ist als Ordinate das Verhältnis der Monoglyceride von Kopfprodukt zu Zulauf aufgetragen.

Es zeigte sich, daß die Ergebnisse starken Schwankungen unterworfen sind. Da der Acetongehalt der Gasphase bei den einzelnen Versuchen nicht konstant gehalten werden konnte, sondern im Bereich von 6 bis 12 Gew% schwankte, änderte sich mit ihm nach Abb. 20 auch der Trennfaktor zwischen Mono- und Diglycerid.

Die Veränderung des Trennfaktors überlagert den Einfluß, den die Gasgeschwindigkeit auf die Trennung ausübt so sehr, daß keine sicheren Aussagen gemacht werden können.

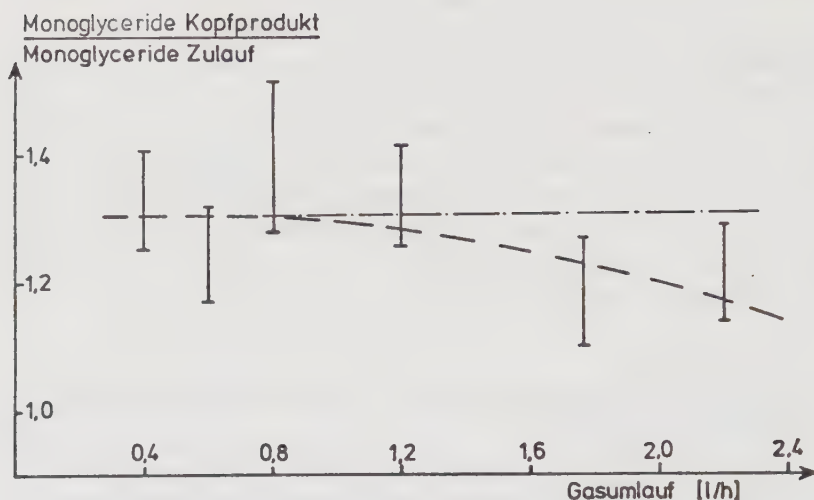


Abb. 31: Die Trennleistung der Füllkörperkolonne in Abhängigkeit von der Gasumlaufmenge

Andererseits ist ersichtlich, daß bei hohen Umlaufmengen die erzielte Stofftrennung geringer ist, als nach einer geradlinigen Extrapolation der bei kleineren Gasgeschwindigkeiten erhaltenen Werte zu erwarten wäre. Die Trennleistung der Kolonne nimmt demnach mit der Gasumlaufgeschwindigkeit in der durch die gestrichelte Kurve angedeuteten Form ab. Die Flutgrenze konnte mit den vorhandenen Pumpen bei einem Acetongehalt zwischen 6 und 12 Gew% in der flüssigen Phase nicht erreicht werden.

8. Ergebnisse der Versuche mit Fettsäuregemischen

Weiterhin wurden die Möglichkeiten zur Trennung der C_{18} -Fettsäuren mit Hilfe komprimierter Gase untersucht. Diese Untersuchungen beziehen sich auf die in Tabelle 7 aufgeführten Systeme. Neben dem Druckbereich, in dem gearbeitet wurde, sind auch die Temperaturen der Trennkolonne sowie die Kondensationstemperatur aufgeführt. Wie aus der Aufstellung hervorgeht, wurden eine Reihe von Schleppmitteln und neben Kohlendioxid auch Äthan und Frigen 13 als überkritische Komponenten in die Betrachtungen einbezogen.

Bei den meisten dieser Versuche wurde die überkritische Komponente nicht im Kreislauf gefahren. Der Rücklauf wurde durch Erwärmung am Kopf der Hauptkolonne erzeugt. Der Gasstrom wurde nach dem Verlassen der Hauptkolonne entspannt und in den Abzug geleitet. Zur Ermittlung der Kopfprobenzusammensetzung wurde der gesamte entspannte Gasstrom durch eine Kühlfalle geleitet. Infolge der relativ langen Versuchsdauer war die Menge an schwerflüchtiger Komponente, trotz des geringen Anteils in der Gasphase groß genug für eine gaschromatographische Analyse.

Vorzugsweise interessierte die Trennung Stearinsäure - Ölsäure, aber auch die Trennung Ölsäure - Linolsäure und Linolsäure - Linolensäure wurde untersucht.

Bei der Untersuchung der Trennung Linolsäure - Linolensäure zeigte sich, daß die ungesättigten Fettsäuren bereits bei den Bedingungen in der Kolonne ($T = 50$ bis 100°C ; $P = 100$ bis 300 bar) reagierten. Diese Reaktion bewirkte optisch eine Verfärbung des Sumpfproduktes. Die Intensität der Verfärbung nahm mit der Versuchsdauer von gelb nach rotbraun zu. Nach der chromatographischen Analyse wird der Grad der Polymerisation nach einer Versuchsdauer von 72 Stunden in der Größenordnung von einigen Prozenten geschätzt. Besonders empfindlich reagierte die Linolensäure.

Das Phasenverhalten der meisten der untersuchten Systeme mit Fettsäuren als schwerflüchtigen Komponenten war zum Zeitpunkt der Untersuchungen weitgehend unbekannt. Die Hauptkolonne war

Tabelle 7: Untersuchte Systeme aus überkritischer Komponente, Fettsäuregemisch und Schleppmittel

Überkritische Komponente	Fettsäuregemisch	Schleppmittel	Druck (bar)	Temperatur (°C)
Kohlendioxid	Leinölfettsäuren	Aceton	125	75/106
		Benzol	120	71/100
		Dichlormethan	140	50/100
	Ölsäure/Stearinsäure	Benzol	140 - 260	40/110
		Chlormethan	130 - 150	36/116
		Dichlormethan	120 - 160	42/113
		Tetrahydrofuran	140	40/116
	Sonnenblumenölfettsäuren	Dimethylformamid	180 - 300	46/ 85
		Tetrahydrofuran	150	46/ 73
Äthan	Ölsäure/Stearinsäure	Benzol	160 - 200	44/107
		Dichlormethan	120	43/113
	Sonnenblumenölfettsäuren	Tetrahydrofuran	120	44/113
		Dimethylformamid	230	37/ 58
Frigen 13	Sonnenblumenölfettsäuren	Heptan	255 - 310	59/ 59

unter anderem deswegen mit Sichtzellen versehen, um bei Gemischen, deren Phasenverhalten nicht oder unvollständig bekannt ist, das Aufsuchen des Zweiphasengebietes zu ermöglichen. Es zeigte sich jedoch, daß auch dann Blasen bzw. Tropfen im Sumpfschauglas beobachtet wurden, wenn aufgrund der gemessenen Konzentrationen Einphasigkeit herrschen sollte. Möglicherweise befand sich dann das zuströmende Kreisgas nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Sumpfflüssigkeit.

8.1. Versuche mit Fettsäuregemischen und Kohlendioxid als überkritischer Komponente

Eine Anzahl von Versuchsreihen wurde an einem Leinölfettsäuregemisch durchgeführt, dessen Gaschromatogramm in Abb. 19 wiedergegeben ist. Hier liegen die interessierenden C_{18} -Fettsäuren etwa in gleicher Größenordnung vor. Die gaschromatographische Analyse lieferte folgende Zusammensetzung in Gew%:

Palmitinsäure	6,7
Stearinsäure	5,3
Ölsäure	23,1
Linolsäure	19,7
Linolensäure	38,4
übrige Fettsäuren	6,8

In einer ersten Versuchsreihe wurde das Verteilungsverhalten von gasförmiger und flüssiger Phase in Abwesenheit eines Schleppmittels bei 90 °C und Drücken von 160 bis 360 bar untersucht. Der Sumpf der Hauptkolonne wurde dazu mit dem Leinölfettsäuregemisch gefüllt. Nachdem Betriebsdruck und Betriebstemperatur eingestellt waren, wurde mit 0,4 l/h Kohlendioxid zudosiert. Die Gasphase am Kopf der Kolonne wurde entspannt und analysiert. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefaßt. Um die interessierenden Komponenten leichter überblicken zu können, sind die Verhältnisse von Stearinsäure zu Ölsäure, Ölsäure zu Linolensäure und Linolsäure zu Linolensäure aufgeführt. Außerdem enthält die Tabelle die Dichte des Kohlendioxids. Abb. 32 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Betriebsdruck und dem Fettsäureanteil der Gasphase bei konstanter Temperatur.

Tabelle 8: Zusammensetzung des Kopfproduktes bei Druckänderung
im System Kohlendioxid-Leinölfettsäuren
Kopftemperatur: 90 °C, Gasumlauf: 0,4 l/h,
ohne Rücklauf

Druck	ρ_{CO_2}	Fett- säure	Stearin- säure/ Ölsäure	Ölsäure/ Linol- säure	Linol- säure/ Linolen- säure
bar	g/cm ³	Gew%			
160	0,415	0,23	0,16	3,36	1,06
180	0,480	0,32	0,21	4,07	1,58
200	0,537	0,39	0,18	2,08	0,88
220	0,589	0,77	0,22	1,05	0,61
242	0,425	1,04	0,20	1,31	0,61
260	0,652	1,48	0,22	1,21	0,57
280	0,678	1,84	0,24	1,21	0,57
300	0,703	2,71	0,23	1,40	0,63
320	0,723	3,23	0,23	1,12	0,52
340	0,741	4,03	0,21	1,29	0,59
360	0,760	4,83	0,23	1,26	0,60

Sumpf: T = 87 °C

340	67,0	0,26	1,18	0,51
360	63,2	0,26	1,18	0,55
Zulauf:		0,23	1,14	0,52

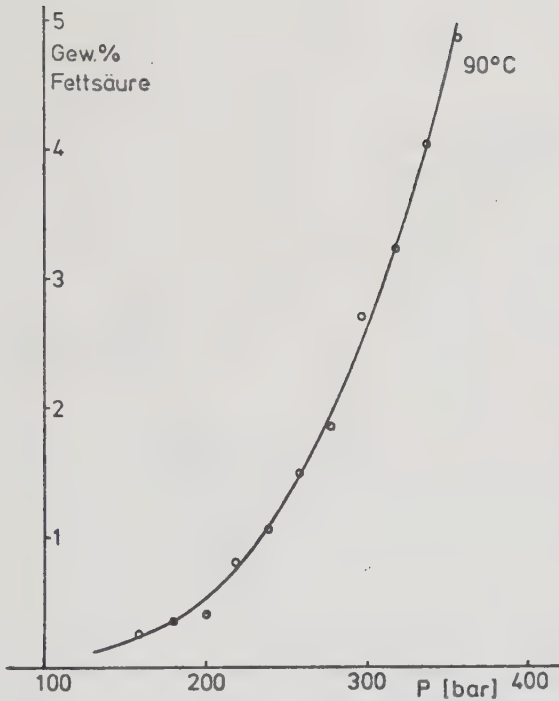


Abb. 32: Fettsäureanteil der Gasphase in Abhängigkeit vom Druck im System Kohlendioxid - Leinölfettsäuregemisch bei 90 °C

Die Abhängigkeit des Fettsäureanteils der Gasphase von der Dichte der überkritischen Komponente ist aus Abb. 33 zu ersehen. Eine Erhöhung des Fettsäureanteils der Gasphase von 2 auf 4 Gew% ließ sich durch eine Erhöhung der Dichte des Kohlendioxids von 0,68 g/cm³ auf 0,74 g/cm³ bei 90 °C erreichen.

Die Verhältnisse der K-Faktoren, gebildet aus Fettsäureverhältnis im Kopf zu Fettsäureverhältnis im Sumpf sind für die einzelnen

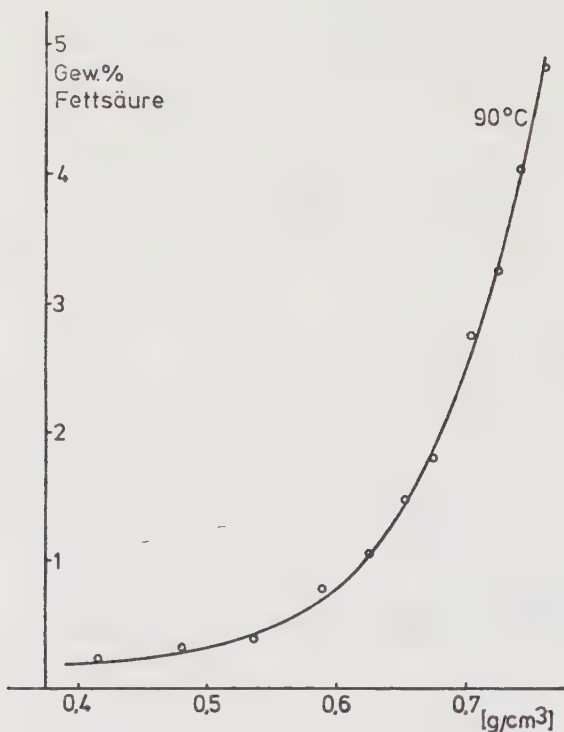


Abb. 33: Fettsäureanteil der Gasphase in Abhängigkeit von der Dichte des Kohlendioxids im System Kohlendioxid - Leinölfettsäuregemisch bei Drücken zwischen 160 und 360 bar und 90 °C

C_{18} -Fettsäuren in den Abbildungen 34 bis 36 in Abhängigkeit vom Betriebsdruck aufgetragen.

Die Abbildungen zeigen, daß sich die Trennfaktoren oberhalb 250 bar schnell dem Wert 1 nähern.

Abb. 34: Trennfaktor
Stearinsäure/Ölsäure
in Abhängigkeit vom
Druck im System Kohlen-
dioxid - Leinölfett-
säuregemisch bei 90 °C

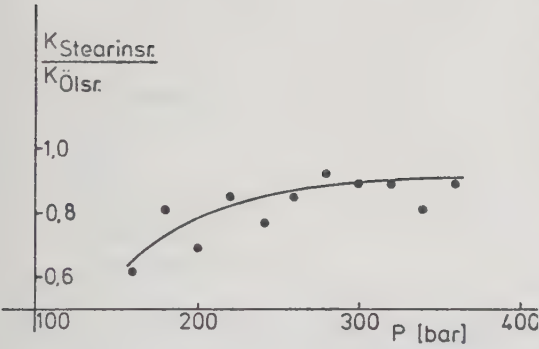
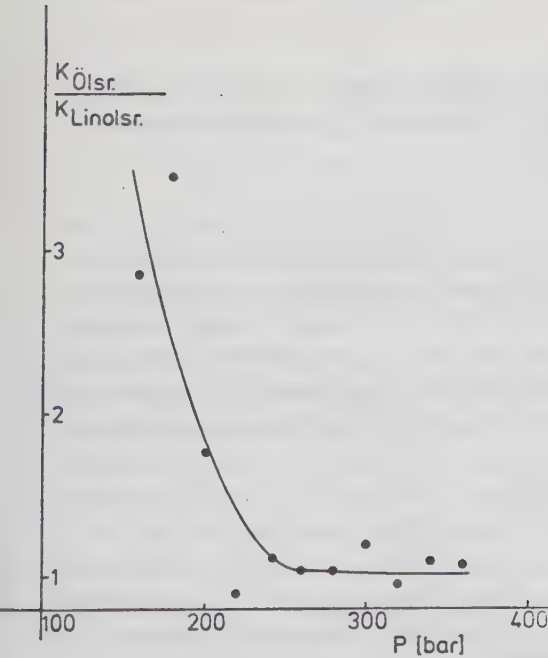


Abb. 35: Trennfaktor
Ölsäure/Linolsäure in
Abhängigkeit vom Druck
im System Kohlendioxid -
- Leinölfettsäuregemisch
bei 90 °C



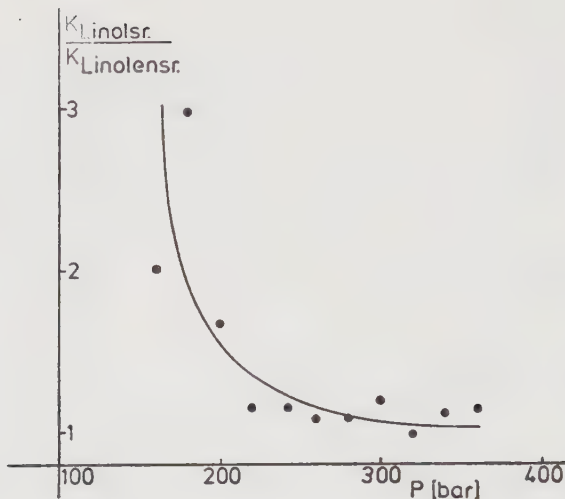


Abb. 36: Trennfaktor Linsolsäure/Linolensäure in Abhängigkeit vom Druck im System Kohlendioxid - Leinölfettsäuregemisch bei 90 °C

Daran anschließend wurden mit diesem System ohne Schleppmittel Versuche mit vollständigem Rücklauf durchgeführt. Die Hauptkolonne befand sich bei drei verschiedenen Temperaturen von 95, 70 und 50 °C auf einem Druck von 200 bar. In der Nebenkolonne waren die Betriebsparameter 100 bar und 100 °C eingestellt. Das eingesetzte Fettsäuregemisch hatte folgende Zusammensetzung in Gew%:

Palmitinsäure	6,7
Stearinsäure	5,3
Ölsäure	23,1
Linolsäure	19,7
Linolensäure	38,4
übrige Fettsäuren	6,8

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 22 im Anhang zusammengestellt. Die gaschromatographische Analyse von Kopf- und Sumpfprodukt bei 90 °C in der Hauptkolonne ergab folgende Fettsäureverteilung in Gew%:

	Kopfprodukt	Sumpfprodukt
Palmitinsäure	21,1	4,8
Stearinsäure	9,7	6,4
Ölsäure	43,2	25,3
Linolsäure	14,0	20,5
Linolensäure	12,0	37,5
Übrige Fettsäuren	-	5,7

Bei Drücken zwischen 120 und 140 bar wurden Aceton, Benzol und Dichlormethan auf ihre Fähigkeit hin untersucht, als Schleppmittel die Trennung des Leinölfettsäuregemisches günstig zu beeinflussen. Die Versuchsergebnisse sind auf den Tabellen 23, 24 und 25 im Anhang aufgeführt.

Um die Wirkung der einzelnen Schleppmittel miteinander zu vergleichen, wurde in Abb. 37 der Fettsäureanteil in der Gasphase beim Verlassen der Hauptkolonne, gegen den Trennfaktor Stearinsäure - Ölsäure aufgetragen. Als Vergleich sind die Versuchsergebnisse ohne Schleppmittel aus Tabelle 8 ebenfalls in das Diagramm eingetragen und durch die eingetragene Kurve dargestellt. Der Schleppmittelgehalt in der Gasphase betrug zwischen 3,4 und 14,2 Gew%.

Im Vergleich der Schleppmittel untereinander zeigen die Meßergebnisse für Aceton und Dichlormethan eine verbesserte Trennung von Stearinsäure - Ölsäure bei gleichen Fettsäureanteilen in der Gasphase im Vergleich zu reinem Kohlendioxid, aber auch im Vergleich zu dem Schleppmittel Benzol. Wegen der oben erwähnten Reaktion der Linolsäure und der Linolensäure, sollen diese Trennungen hier nicht weiter diskutiert werden. Die Trennfaktoren Ölsäure - Linolsäure und Linolsäure - Linolensäure verhalten sich jedoch ähnlich, wie bei den Versuchen ohne Schleppmittel.

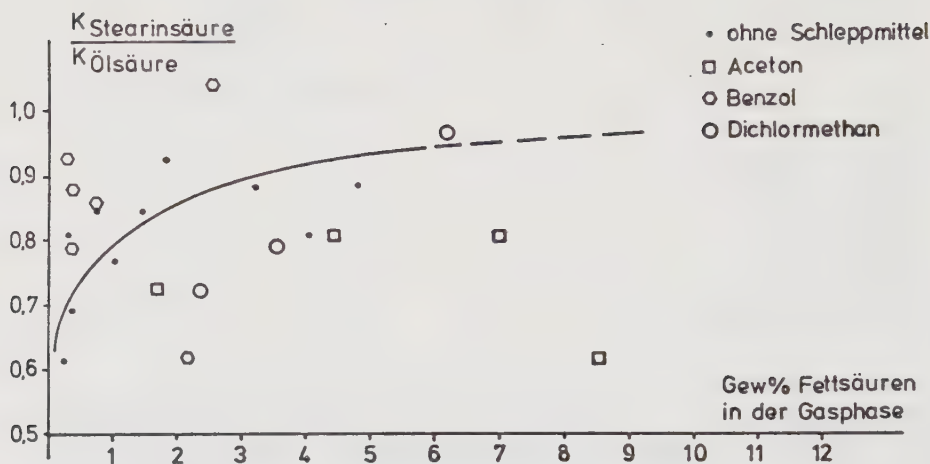


Abb. 37: Der Trennfaktor Stearinsäure- Ölsäure in Abhängigkeit vom Fettsäureanteil der Gasphase ohne Schleppmittel, sowie mit verschiedenen Schleppmitteln

Die Trennung Stearin-/Ölsäure wurde des weiteren an zwei verschiedenen Stearinsäure- zu Ölsäure-Verhältnissen mit mehreren Schleppmitteln untersucht. Im einzelnen hatten die eingesetzten Fettsäuregemische folgende Zusammensetzung:

	Gemisch 1	Gemisch 2
Palmitinsäure	5,2	4,4
Palmitoleinsäure	6,3	2,6
Stearinsäure	5,3	42,4
Ölsäure	70,8	43,2
Linolsäure	7,5	4,0
übrige Fettsäuren	4,9	6,0

Gemisch 1 wurde mit Benzol als Schleppmittel bei Drücken zwischen 140 und 260 bar untersucht, bei einem Schleppmittelanteil kleiner als 0,1 Gew% in der Gasphase. Die Hauptkolonne hatte eine Temperatur von 40 °C. Der Rücklauf wurde durch Temperaturerhöhung am Kopf der Hauptkolonne auf ca. 110 °C erzeugt. Bei 160 bar hatten Kopf- und Sumpfprodukt folgende Zusammensetzung in Gew%:

	Sumpfprodukt	Kopfprodukt
Palmitinsäure	3,9	11,2
Palmitoleinsäure	3,8	17,3
Stearinsäure	7,3	2,3
Ölsäure	77,5	53,4
Linolsäure	6,9	6,6
übrige Fettsäuren	0,6	9,2

Weitere Versuchsergebnisse sind aus der Tabelle 26 im Anhang zu ersehen. Im Verhältnis Stearinsäure/Ölsäure zeigt sich eine deutliche Ölsäureanreicherung im Kopf begleitet von einer Stearinsäureanreicherung im Sumpf der Hauptkolonne. Wie zu erwarten, reichern sich die leichterflüchtigen Fettsäuren stark im Kopfprodukt an.

Im Gemisch 2 liegen Ölsäure und Stearinsäure in gleicher Menge vor. Als Schleppmittel wurden Chlormethan, Dichlormethan und Tetrahydrofuran untersucht. Vollständiger Rücklauf wurde durch Temperaturerhöhung von 36 - 42 auf 110 - 116 °C am Kolonnenkopf der Hauptkolonne erzielt. Der Schleppmittelgehalt der Gasphase betrug 3,5, 5,3 bzw. 2,4 Gew%. Bei 140 bar hatten die Kopfproben folgende Zusammensetzung in Gew%:

	CH ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	THF
Palmitinsäure	12,7	12,5	14,5
Palmitoleinsäure	15,8	13,0	18,0
Stearinsäure	18,0	19,0	11,7
Ölsäure	41,5	38,6	29,4
Linolsäure	3,7	1,9	2,7
übrige Fettsäuren	8,3	15,0	23,7

Die Zusammensetzung des Sumpfproduktes entsprach innerhalb der Analysengenauigkeit der Zusammensetzung des Zulaufs. Weitere Versuchsergebnisse finden sich in den Tabellen 27,28,29 im Anhang.

Da diese Versuche nur mit einer Trennkolonne mit Kondensation des Schwerflüchtigen am Kolonnenkopf durchgeführt wurden, ist der gemessene Anteil des Schwerflüchtigen in der Gasphase sehr gering. Ein Vergleich mit den in Abb. 37 dargestellten Meßergebnissen ist darum nicht möglich. Ein spezifischer Unterschied in der Wirkung der verschiedenen Schleppmittel konnte innerhalb der Meßgenauigkeit nicht beobachtet werden. Die starke Anreicherung der leichterflüchtigen Fettsäuren im Kopfprodukt zeigt, daß in der Kolonne ein Trennprozeß stattgefunden hat. Die Trennung Stearinsäure/Ölsäure unterscheidet sich nicht von den bisherigen Versuchsergebnissen. Über die Trennung Ölsäure/Linolsäure lassen sich keine Aussagen machen.

Weiterhin wurde versucht, das Sonnenblumenölfettsäuregemisch zu zerlegen. Dieses Gemisch hat folgende Zusammensetzung in Gew%:

Palmitinsäure	5,2
Stearinsäure	1,8
Ölsäure	26,4
Linolsäure	64,9
Übrige Fettsäuren	1,7

Die Versuche mit Tetrahydrofuran als Schleppmittel ergaben bei einem Druck von 150 bar, einer Kolonnentemperatur von 46 °C und einer Kopftemperatur von 73 °C bei einem Schleppmittelgehalt von 2,8 Gew% in der Gasphase folgende Zusammensetzung von Kopf- und Sumpfprodukt:

	Kopfprodukt	Sumpfprodukt
Palmitinsäure	8,5	4,1
Stearinsäure	1,4	2,2
Ölsäure	24,7	27,8
Linolsäure	64,4	64,4
übrige Fettsäuren*	0,8	1,5

Weitere Versuchsergebnisse sind in Tabelle 30 im Anhang zusammengestellt.

Am System Kohlendioxid - Sonnenblumenölfettsäuren - Dimethylformamid wurden bei Drücken von 190 bis 300 bar und Temperaturen zwischen 38 und 83 °C in der Hauptkolonne Untersuchungen durchgeführt. Die Kondensation des Schwerflüchtigen erfolgte bei 100 bar und 90 °C in der Nebenkolonne. Die Versuchsergebnisse befinden sich in Tabelle 31 im Anhang.

Es zeigte sich, daß sich beide Schleppmittel bezüglich der Trennung der C_{18} -Fettsäuren ähnlich verhalten. Die Untersuchung der Trennung Stearinsäure/Ölsäure zeigt auch bei diesem geringen Stearinsäureanteil den bekannten Effekt, daß sich die Ölsäure im Kopfprodukt anreichert, während sich das Sumpfprodukt mit Stearinsäure anreichert.

Bei der Betrachtung der Trennung Ölsäure/Linolsäure tritt bei diesem Fettsäuregemisch bei hohem Fettsäureanteil in der Gasphase abweichend von den bisherigen Beobachtungen eine Linolsäureanreicherung im Kopfprodukt auf, begleitet von einer Ölsäureanreicherung im Sumpfprodukt. Für diesen Effekt bieten sich zwei Erklärungen an. Zum einen deutet die Umkehr der Trennung Ölsäure-Linolsäure bei hohem Linolsäureanteil und hohem Fettsäureanteil in der Gasphase auf einen azeotropen Punkt im Phasengleichgewicht dieser Fettsäuren hin. Andererseits wird bei geringem Fettsäureanteil in der Gasphase immer eine Verringerung der Gesamtmenge Linolsäure in der Kolonne gefunden, so daß die Aussagen über die Trennung Ölsäure - Linolsäure mit einer nicht genau bestimmbar Unsicherheit behaftet sind. Das bedeutet, daß das Phasenverhalten von Öl- und Linolsäure, wie es sich im Fettsäuregemisch des Sonnenblumenöls darstellt, das tatsächliche Verhalten dieser Fettsäuren sein sollte. Unter gewissen Bedingungen kann sich die Konzentration der Linolsäure durch chemische Reaktion soweit verringern, daß ein umgekehrtes Phasenverhalten vorgetäuscht wird. Für diese These spricht auch das Phasenverhalten von Stearin- und Ölsäure. Diese Fettsäuren verteilen sich zwischen gasförmiger und flüssiger Phase wie es ihrem Dampfdruck entspricht. Ob ein Azeotrop vorliegt oder ob die Umkehrung des Trennfaktors durch Reaktion der mehrfach ungesättigten Fettsäuren nur vorgetäuscht wird, kann aufgrund der vorliegenden Versuchsergebnisse nicht entschieden werden.

8.2. Versuche mit Fettsäuren und Äthan als überkritischer Komponente

Fettsäuregemische unterschiedlicher Stearin- und Ölsäureanteile, sowie das Sonnenblumenölfettsäuregemisch wurden mit Äthan als überkritischer Komponente und Benzol, Dichlormethan und Tetrahydrofuran bzw. Dimethylformamid als Schleppmittel untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 32 bis 35 im Anhang zusammengestellt.

Die Stearinsäure/Ölsäure-Trennung zeigt qualitativ das gleiche Verhalten wie bei Verwendung von Kohlendioxid als überkritischer Komponente. Die Ölsäureanreicherung im Kopfprodukt ist bei dem Schleppmittel Benzol besonders deutlich. Die Ölsäure/Linolsäure-Trennung kann nur an dem System Äthan - Sonnenblumenölfettsäuren - Dimethylformamid diskutiert werden. Hier ergibt sich wie mit Kohlendioxid bei diesem Fettsäuregemisch im Kopfprodukt verglichen mit dem Sumpfprodukt eine Ölsäureanreicherung, jedoch hat der Gesamtanteil an Linolsäure abgenommen.

Die Versuche mit Sonnenblumenölfettsäuren und Dimethylformamid ergaben bei einem Schleppmittelanteil von 6,4 Gew% in der Gasphase folgende Zusammensetzung von Kopf- und Sumpfprodukt in Gew%:

	Kopfprodukt	Sumpfprodukt
Palmitinsäure	6,1	4,8
Stearinsäure	2,1	2,2
Ölsäure	29,5	27,5
Linolsäure	61,1	64,3
übrige Fettsäuren	1,2	1,2

8.3. Versuche mit Fettsäuren und Monochlortrifluormethan als überkritischer Komponente

Finden als überkritische Komponenten Stoffe mit hoher Dichte Verwendung, so kann bei Erhöhung des Druckes, von einem gewissen Druck an, Phasenumkehr auftreten. Dieser Effekt, auch "barotropes Phänomen" genannt, kann besonders häufig bei halogenierten

Kohlenwasserstoffen beobachtet werden. Eine Phasenumkehr entsteht in einem binären System immer dann, wenn beim Komprimieren die Gasdichte so stark ansteigt, daß sie die Dichte der koexistierenden Flüssigkeit übertrifft.

Bei diesen Versuchen wurde das Frigen am Kolonnenkopf aufgegeben. Hier befand sich auch die flüssige Phase, die an der gelben bis rötlichen Färbung leicht beobachtet werden konnte. Die Kolonne stand bei diesen Versuchen sozusagen auf dem Kopf.

Mit dem System Frigen 13 - Sonnenblumenölfettsäuren wurden Versuche bei 255 bis 282 bar und 59 °C in der Hauptkolonne durchgeführt. Rücklauf wurde nicht aufgegeben.

Im Anschluß an diese Versuche ohne Schleppmittel wurden Versuche mit dem System Frigen 13 - Sonnenblumenölfettsäuren - Heptan bei 275 bis 310 bar und 59 °C durchgeführt. Die Versuchsergebnisse zeigen Tabelle 36 und 37 im Anhang.

Innerhalb der Meßgenauigkeit konnte bei diesen Versuchen im Verhältnis Stearinsäure/Ölsäure keine Trennung beobachtet werden. Im Verhältnis Ölsäure/Linolsäure wurde eine Anreicherung der Ölsäure in der Gasphase (Sumpfprodukt) festgestellt bei Verringerung der Gesamtmenge an Linolsäure.

9. Ermittlung der HETP der Füllkörperperkolonne

Die Trenngüte einer Füllkörperperkolonne, ausgedrückt durch die HETP läßt sich nach Murch [23] allein durch die physikalischen Eigenschaften des Systems und die mechanischen Größen der Trennkolonne abschätzen. Unter HETP (Height Equivalent to one Theoretical Plate) versteht man die Füllkörperschütthöhe oder Packungshöhe, die wie eine theoretische Stufe wirkt.

Die Beziehung von Murch lautet:

$$\text{HETP} = K_1 \cdot G^{K_2} \cdot D^{K_3} \cdot H^{1/3} \cdot \frac{\alpha \mu}{\rho}$$

Darin bedeuten:

- G = Massengeschwindigkeit des Dampfes ($\text{g/cm}^2 \text{ h}$)
- D = Kolonnendurchmesser (mm)
- H = Packungshöhe (m)
- α = relative Flüchtigkeit
- μ = dynamische Zähigkeit des Rücklaufs (cP)
- ρ = Dichte des Rücklaufs (g/cm^3)
- K_1 = proportionale Konstante, die direkt aus experimentellen Daten erhalten wird
- K_2 = exponentielle Konstante, die vom Massengeschwindigkeits-term abhängt
- K_3 = exponentielle Konstante, die vom Kolonnendurchmesser abhängt.

Von Savkovic, Simonovic und Popovic [24] wurden für die Konstanten K_1 , K_2 , und K_3 nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate folgende Werte erhalten:

$$K_1 = 2,63 ; K_2 = -0,074 ; K_3 = 0,28 ;$$

Die Beziehung lautet damit:

$$\text{HETP} = 2,63 \cdot G^{-0,074} \cdot D^{0,28} \cdot H^{1/3} \cdot \frac{\alpha \mu}{\rho}$$

In dieser Form wurde die Murch'sche Beziehung für die Abschätzung

der vorliegenden Kolonne verwendet. Die Stoffwerte lieferte der Glyceridversuch Nr. 2, Tabelle 5a. Für die Variablen wurden folgende Werte eingesetzt:

$$\begin{aligned} G &= 442,5 \text{ g/cm}^2/\text{h} \\ D &= 12 \text{ mm} \\ H &= 1 \text{ m} \\ \alpha &= 2 \\ \rho &= 0,83 \text{ g/cm}^3 \\ \mu &= 0,24 \text{ cP} \end{aligned}$$

Die Dichte des Rücklaufs wurde nach den Erfahrungen von Löhrli-Thiel [25] abgeschätzt. Er fand, daß die Dichte von Squalan bei Sättigung mit Kohlendioxid mit steigendem Sättigungsdruck verhältnismäßig stark zunimmt. Zwischen 1 und 130 bar steigt die Dichte von kohlendioxidgesättigtem Squalan bei 70 °C um den Faktor 1,06. Das rücklaufende Gemisch aus Glyceriden und Aceton hat bei 1 bar eine Dichte von 0,78 g/cm³. Nimmt man eine ähnliche Dichtezunahme wie bei Squalan an, so sollte die Dichte des Rücklaufs 0,83 g/cm³ betragen.

Die Berechnung der Viskosität des Rücklaufs unter Betriebsbedingungen erfolgte mit einer Beziehung nach Kendall und Monroe [26]

$$\mu^{1/3} = x_{\text{CO}_2} \mu_{\text{CO}_2}^{1/3} + x_{\text{Glyc}} \mu_{\text{Glyc}}^{1/3} + x_{\text{Ac}} \mu_{\text{Ac}}^{1/3}$$

unter Verwendung folgender Einzelwerte:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{CO}_2} &= 0,03 \text{ cP (nach Ulybin u. Makarushkin [27], für 70 °C, 135 bar)} \\ \mu_{\text{Glyc}} &= 26,9 \text{ cP (eigene Versuche, für 70 °C, 1 bar)} \\ \mu_{\text{Ac}} &= 0,22 \text{ cP (Interpolation nach Perry [28], für 70 °C, 1 bar)} \end{aligned}$$

$$x_{\text{CO}_2} = 0,68 ; x_{\text{Glyc}} = 0,09 ; x_{\text{Ac}} = 0,23$$

Die starke Abnahme der Viskosität der Glyceride bei Sättigung mit Kohlendioxid, wie sie bei den Arbeiten von Kuss und Golly [29] am System Squalan - Kohlendioxid gefunden wurde, wird in

dieser Beziehung berücksichtigt.

Mit diesen Daten liefert die Gleichung nach Murch einen Wert von

$$\text{HETP} = 2 \text{ cm.}$$

Somit sollte die Kolonne 50 theoretische Stufen enthalten. Dies ist das 12,5-fache des Wertes, den die Fenske-Gleichung in Kapitel 7.1. für den selben Versuch liefert.

Bei der Diskussion dieser Diskrepanz muß berücksichtigt werden, daß die Murch'sche Beziehung für atmosphärische Destillationskolonnen entwickelt wurde. Die Bedingungen bei der Stofftrennung mit Hilfe komprimierter Gase sind jedoch den Bedingungen bei der Extraktion näher verwandt. Vermutlich sind die Stoffaustauschgeschwindigkeit und damit der Stoffübergangskoeffizient kleiner als bei Destillationen. Der Stoffübergangskoeffizient hängt wiederum vom Verhältnis der freien Aktivierungsenergie zu kT ab. Bei Temperaturen weit unterhalb des Siedepunktes der auszutauschenden Komponenten, wie sie bei den Bedingungen der Stofftrennung mit Hilfe komprimierter Gase vorliegen, wird deshalb der Einfluß des Energieterms auf den Stoffübergangskoeffizienten überwiegen, so daß er kleiner ist als bei Destillationen.

Für die Auslegung von Füllkörperkolonnen sollte das Verhältnis von Kolonnendurchmesser zu Füllkörperdurchmesser wenigstens 10:1 sein. Dieser Wert wurde in der Kolonne mit 5:1 bzw. 4:1 nicht erreicht. Größere Füllkörperdurchmesser im Vergleich zum Kolonnendurchmesser begünstigen die Bachbildung in der Kolonne. Weiterhin wird die Bachbildung bei einem kleinen Flüssigkeitsstrom im Vergleich zum Gasstrom begünstigt. Somit waren die Verhältnisse sowohl in Hinsicht auf den Füllkörperdurchmesser als auch in Hinsicht auf das Verhältnis von Flüssigkeits- zu Gasstrom relativ ungünstig.

10. Diskussion

Die Ergebnisse haben gezeigt, daß die Trennung eines Glyceridge-misches mit Hilfe komprimierter Gase in einer Füllkörperkolonne möglich ist. Die Stofftrennung kann jedoch zum einen von der thermodynamischen Seite her (Druck, Temperatur), zum anderen von der apparatetechnischen Seite her verbessert werden. Eine niedrigere Temperatur und damit ein niedrigerer Betriebsdruck würden die zu trennenden Komponenten thermisch weniger belasten und die Wirtschaftlichkeit des Prozesses verbessern. Aufgrund der relativ hohen Dichte des Kohlendioxids muß darauf geachtet werden, daß keine barotropen Effekte auftreten. Auch die Verwendung von Gasmischungen sollte sich als vorteilhaft erweisen.

Eine Erhöhung des Schleppmittelanteils in der Gasphase der Hauptkolonne auf ca. 15 Gew% erscheint wirtschaftlich sinnvoll, zumal bei den gewählten Gasgeschwindigkeiten ein Fluten der Kolonne nicht beobachtet werden konnte. Dieser höhere Schleppmittelanteil erfordert eine noch bessere Überwachung der Kolonne, um nicht in das einphasige Gebiet zu geraten. Nachdem sich die zwei Sichtzellen im Sumpf und im Kopf der Hauptkolonne als sehr zweckmäßig erwiesen haben, erscheint die Verwendung von ein bis zwei weiteren Sichtzellen zur Kontrolle der Stoffströme in der Füllkörperpackung sinnvoll.

Von der apparativen Seite her sollte die Kolonne in der Weise verbessert werden, daß eine größere Trennstufenzahl erhalten wird. Bei der Betrachtung der Trennleistung der Füllkörperkolonne muß berücksichtigt werden, daß aufgrund der Phasengleichgewichte eine große Differenz zwischen der Menge des Gasstromes und der Menge des Flüssigkeitsstromes besteht. Die Füllkörperkolonne befindet sich demnach hinsichtlich der Belastung in einem ungünstigen Betriebsbereich. Der Einbau einer Sulzerpackung, die für geringe Flüssigkeitsbelastungen ausgelegt ist, sollte hier Vorteile bringen. Eine Vergrößerung des Kolonnendurchmessers und der Kolonnenhöhe erscheint angebracht, um den Einfluß, den Temperaturschwankungen und Randgängigkeit haben, zu verringern.

Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen der Glyceridtrennung erhielten Panzner, Ellis und Bott [30] mit Kohlendioxid als überkriti-

scher Komponente, n-Hexan bzw. Tetrachlorkohlenstoff als Schleppmittel und einem ähnlich zusammengesetzten Glyceridgemisch bei einem Druck von 80 bis 90 bar und einer Temperatur von 80 bis 120 °C ein Kopfprodukt, das zu 98 bis 99 % aus Trioleat bestand. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den in dieser Arbeit sowie bei Riha [11] gemachten Erfahrungen, daß sich im Kopfprodukt unabhängig von der Wahl des Schleppmittels die Komponenten mit dem höheren Dampfdruck anreichern. Für die Ergebnisse von Panzner, Ellis und Bott kommen zwei Erklärungen infrage:

Einerseits sind die gaschromatographischen Untersuchungen von Glyceridmengen von weniger als 20 mg mit großen Unsicherheiten behaftet. Da der Glyceridanteil der Gasphase bei den gewählten Bedingungen nur 0,01 bis 0,05 Gew% betrug, ist anzunehmen, daß für die Analyse keine ausreichend große Substanzmenge vorlag.

Andererseits könnten die Betriebsstörungen der Membranpumpe des Gaskreislaufes für die abweichenden Ergebnisse verantwortlich sein. Wird das bei einem Membranbruch in die Anlage gelangte Mineralöl anschließend nicht sorgfältig entfernt, so löst es sich ähnlich wie das zu trennende Gemisch in der Gasphase der Trennkolonne. Bei der chromatographischen Untersuchung kann das eingeschleuste Mineralöl als Triglycerid erscheinen, wie ähnliche Untersuchungen am Institut zeigten. Eine solche Verwechslung dürfte hier sehr wahrscheinlich vorliegen.

Für die vollständige Zerlegung der C_{18} -Fettsäuren ist die Trennkolonne wegen der geringen theoretischen Stufenzahl nicht geeignet. Die Trennung Stearinsäure - Ölsäure nach diesem Verfahren dürfte bei ausreichender Stufenzahl möglich sein. Bei den Versuchsergebnissen über die Trennung der mehrfach ungesättigten Fettsäuren wurde die Trennung durch die Polymerisation überlagert, so daß sich keine klaren Aussagen machen lassen. Da die Polymerisation durch Luftsauerstoff eingeleitet bzw. beschleunigt wird, wurde versucht, durch Spülen mit Kohlendioxid den Sauerstoff zu entfernen. Vermutlich beeinflussen jedoch die im Edelstahl enthaltenen Schwermetalle unter den Betriebsbedingungen der Stofftrennung mit Hilfe überkritischer Gase die Polymerisation der ungesättigten Fettsäuren. Die Verwendung von Packungen aus Glas oder Keramik sowie eine Innenkolonne aus dem gleichen Material sollten diese unerwünschte Reaktion weitgehend verhindern.

Literaturverzeichnis

- 1) J.B.Hannay, J.Hogarth, Chem. News 40 (1879) 256 ; Proc. Roy. Soc. (London) 29 (1879) 324
- 2) Villard, Journ. of physiol. Chem. 5 (1896) 453
- 3) M.Godlewicz, Petroleum 34 (1938) 8, 1
- 4) T.P.Zhuze, G.N.Jushkevic, J.E.Gekker, Maslob.-Zhir. Prom. 24 (1958) 34; T.P.Zhuze, Petroleum (London) 23 (1960) 298
- 5) K.Zosel, DAS 2005293 (1970), Studiengesellschaft Kohle
- 6) O.Vitzthum, P.Hubert, DAS 2127611 (1971) HAG AG
- 7) J.C.Whitehead, D.F.Williams, J. Inst. Fuel 48 (1975) 192
- 8) K.Zosel, DAS 1493190 (1964), Studiengesellschaft Kohle
- 9) S.R.M.Ellis, Brit. Chem. Eng. 16 (1971) 358
- 10) S.Peter, G.Brunner, R.Riha, DECHEMA-Monogr. 73 (1974) 197; DOS 2340566 (1973)
- 11) R.Riha, Diss. Erlangen 1976
- 12) F.Din, Thermodynamic Functions of Gases, Vol.3, London 1961
- 13) F.Din, Thermodynamic Functions of Gases, Vol.1, London 1962
- 14) S.Peter, G.Brunner, R.Riha, Fette-Seifen-Anstrichm. 78 (1976) 45
- 15) G.Brunner, Habil. Erlangen 1978
- 16) J.Künzel, unveröffentlichte Versuche
- 17) M.Donike, J. Chromatogr. 42 (1969) 103
- 18) R.Kaiser, Chromatographie in der Gasphase Bd. IV, Bibliographisches Institut Mannheim 1969
- 19) Thenot u.a., Anal. Letters 5 (1972) 217
- 20) Arbeitsanleitung zur Veresterung von Fettsäuren der Fa. Macherey-Nagel u. Co., Werkstr. 6-8, D-5160 Düren
- 21) G.Brunner, S.Peter, B.Retzlaff, R.Riha, 6th AIRAPT International High Pressure Conference, Boulder/Colorado 1977
- 22) G.Brunner, B.Retzlaff, S.Peter, 6th International Congress CHISA, Prag, 1978
- 23) D.P.Murch, Ind. Eng. Chem. 45 (1953) 12, 2616
- 24) J.Savković-Stefanović, D.Simonović, G.Popović, Chem.-Ing.-Techn. 49 (1977) 10, 285
- 25) H.Löhrli-Thiel, Diss. Erlangen 1978
- 26) Kendall, Monroe, J. Am. Chem. Soc. 39 (1917) 1787
- 27) S.A.Ulybin, V.I.Makarushkin, Teploenerg. 23 (1976) 6, 65
- 28) R.H.Perry, C.H.Chilton, Chemical Engineer's Handbook, 5. Aufl., New York 1973

29) H. Golly, Diss. Hannover 1970

30) F.Panzner, S.R.M. Ellis, T.R.Bott, I. Chem. E. Symposium
Series Nr. 54, 165

A N H A N G

Tabelle 9:

System: Kohlendioxid-Glyceride-Aceton ;

P = 132 bar ;

Gasumlauf: 500 g/h

Vers.- Nr.	Sumpf Hauptkolonne (flüssig)					Kopf Hauptkolonne (gasförmig)					Sumpf Nebenkolonne (flüssig)					Kopf Nebenkolonne (gasförmig)			
	T ₁ °C	Aceton	Glyceride		T ₇ °C	Aceton	Glyceride		Mono-/ Di- glycerid	T ₈ °C	Aceton	Glyceride		Mono-/ Di- glycerid	T ₁₀ °C	Aceton	Glyceride		
			Gew%				Gew%					Gew%					Gew%		
7	eingefüllte Menge: 50 cm ³ (Glyceride/Aceton 30/70)																		
	69	9,2	58,2		68,6	77	10,2	4,5	78,9	84	-	-	-	-	105	-	-	-	
8	eingefüllte Menge: -																		
	71	8,6	55,6		40,8	81	9,2	2,3	99,9	89	6,6	11,1		99,9	105	3,8		0,5	
9	Zulauf: 27,4 cm ³ /h (Glyceride/Aceton 85/15) ; Rücklauf: 11 cm ³ /h ; Sumpfprodukt: 23 cm ³ /h Kopfprodukt: 4,4 cm ³ /h																		
	73	7,0	59,4		62,8	79	4,8	1,6	98,3	81	15,9	29,8		96,6	106	-	-	-	

Tabelle 10:

System: Kohlendioxid-Glyceride-Aceton ;

P = 133 bar ;

Gasumlauf: 840 g/h

Vers. Nr.	Sumpf Hauptkolonne (flüssig)					Kopf Hauptkolonne (gasförmig)					Sumpf Nebenkolonne (flüssig)					Kopf Nebenkolonne (gasförmig)				
	T ₁ °C	Aceton	Glyceride	Mono-/ Di- glycerid	T ₇ °C	Aceton	Glyceride	Mono-/ Di- glycerid	T ₈ °C	Aceton	Glyceride	Mono-/ Di- glycerid	T ₁₀ °C	Aceton	Glyceride					
		Gew%					Gew%				Gew%									
10	eingefüllte Menge: 50 cm ³ (Glyceride/Aceton 30/70)																			
	69	7,9	52,6	69,5	72	13,8	2,4	91,2		Rücklauf: -	82	-	-	103	-	-				
11	eingefüllte Menge: -																			
	70	7,3	56,0	41,5	81	10,8	1,7	99,3		Rücklauf: 107 cm ³ /h	89	9,6	12,8	99,9	103	7,1	0,1			
12	eingefüllte Menge: + 25 cm ³ (Glyceride/Aceton 30/70)																			
	71	9,4	52,7	42,7	81	11,5	4,9	92,7		Rücklauf: 98 cm ³ /h	88	18,1	35,9	92,5	103	8,5	0,5			

Tabelle 11:

System: Kohlendioxid-Glyceride-Aceton ;

P = 131 bar ;

Gasumlauf: 630 g/h

Vers. Nr.	Sumpf Hauptkolonne (flüssig)				Kopf Hauptkolonne (gasförmig)				Sumpf Nebenkolonne (flüssig)				Kopf Nebenkolonne (gasförmig)					
	T ₁ °C	Aceton		Glyceride	Mono-/ Di- glycerid	T ₇ °C	Aceton		Glyceride	Mono-/ Di- glycerid	T ₈ °C	Aceton		Glyceride	T ₁₀ °C	Aceton	Glyceride	
		Gew%					Gew%					Gew%						
13	eingefüllte Menge: 40 cm ³ (Glyceride/Aceton 30/70)																	
	76	6,9	59,9	71,5	77	4,7	2,2	92,9	83	-	-	-	90	-	-			
14	eingefüllte Menge: -																	
	70	5,9	5,4	86,7	79	9,0	3,1	90,0	86	17,0	40,6	83,1	103	6,2	0,3			
15	eingefüllte Menge: 26 cm ³ (Glyceride/Aceton 30/70)																	
	72	7,8	54,3	22,1	81	8,6	2,3	97,6	86	19,2	27,1	94,9	105	9,8	0,2			

Tabelle 12:

System: Kohlendioxid-Glyceride-Aceton ;

P = 132 bar ;

Gasumlauf: 840 g/h

Vers. Nr.	Sumpf Hauptkolonne (flüssig)					Kopf Hauptkolonne (gasförmig)					Sumpf Nebenkolonne (flüssig)					Kopf Nebenkolonne (gasförmig)			
	T ₁ °C	Aceton		Glyceride	Mono-/ Di- glycerid	T ₇ °C	Aceton		Glyceride	Mono-/ Di- glycerid	T ₈ °C	Aceton		Glyceride	Mono-/ Di- glycerid	T ₁₀ °C	Aceton	Glyceride	
		Gew%					Gew%					Gew%							Gew%
16	eingefüllte Menge: 66 cm ³ (Glyceride/Aceton 30/70)																		
	71	7,2	60,7	25,2	80	8,3	2,4	97,9	85	17,4	34,0	95,1	104	5,6	0,4				
17	eingefüllte Menge: + 10 cm ³ (Glyceride/Aceton 30/70)																		
	72	8,7	58,0	27,2	81	7,8	3,2	96,6	87	15,4	29,6	96,8	103	8,7	0,9				
18	eingefüllte Menge: + 10 cm ³ (Glyceride/Aceton 30/70)																		
	71	9,2	54,6	45,7	83	12,7	4,5	94,5	88	18,2	28,2	93,8	103	11,5	0,3				

Tabelle 13:

System: Kohlendioxid-Glyceride-Aceton ;

P = 130 bar

Gasumlauf: 500 g/h

Vers. Nr.	Sumpf Hauptkolonne (flüssig)				Kopf Hauptkolonne (gasförmig)				Sumpf Nebenkolonne (flüssig)				Kopf Nebenkolonne (gasförmig)			
	T ₁ °C	Aceton Gew%	Glyceride Gew%	Mono-/ Di- glycerid	T ₇ °C	Aceton Gew%	Glyceride Gew%	Mono-/ Di- glycerid	T ₈ °C	Aceton Gew%	Glyceride Gew%	Mono-/ Di- glycerid	T ₁₀ °C	Aceton Gew%	Glyceride Gew%	
19	eingefüllte Menge: 38,5 cm ³				(Glyceride/Aceton 30/70)				Rücklauf: -							
	73	11,1	53,1	73,2	77	9,4	1,6	95,5	71	5,2	56,9	96,0	103	4,0	0,5	
20	eingefüllte Menge: 11,5 cm ³				(Glyceride/Aceton 30/70)				Rücklauf: 15 cm ³ /h							
	71	7,5	59,0	54,5	78	6,1	1,6	95,0	75	6,7	18,9	96,7	95	3,7	0,9	
21	eingefüllte Menge: -								Rücklauf: 15 cm ³ /h							
	70	7,0	61,7	58,7	87	4,0	1,0	99,9	90	10,8	40,9	99,9	92	4,0	-	

Tabelle 14:

System: Kohlendioxid-Glyceride-Aceton ;

P = 130 bar ;

Gasumlauf: 500 g/h

Vers. Nr.	Sumpf Hauptkolonne (flüssig)					Kopf Hauptkolonne (gasförmig)					Sumpf Nebenkolonne (flüssig)					Kopf Nebenkolonne (gasförmig)		
	T ₁	Aceton	Glyceride	Mono-/ Di- glycerid	T ₇ °C	Aceton	Glyceride	Mono-/ Di- glycerid	T ₈ °C	Aceton	Glyceride	Mono-/ Di- glycerid	T ₁₀ °C	Aceton	Glyceride			
	°C	Gew%				Gew%				Gew%				Gew%				
22	eingefüllte Menge: 30 cm ³ (Glyceride/Aceton 30/70)																	
	70	9,2	58,8	49,0	79	3,9	1,5	97,9	84	20,9	23,7	97,9	101	-	-			
23	eingefüllte Menge: 5 cm ³ (Glyceride/Aceton 30/70)																	
	71	8,1	56,9	41,4	77	4,8	1,5	99,0	84	15,2	30,4	98,0	90	3,5	0,5			
24	eingefüllte Menge: 20 cm ³ (Glyceride/Aceton 30/70)																	
	70	9,7	51,4	65,1	79	9,4	4,5	95,9	85	20,3	21,7	94,5	90	6,8	0,5			

Tabelle 14a:

System Kohlendioxid-Glyceride-Aceton ;

P = 132 bar ;

Gasumlauf: 500 g/h

Vers. Nr.	Sumpf Hauptkolonne (flüssig)				Kopf Hauptkolonne (gasförmig)				Sumpf Nebenkolonne (flüssig)				Kopf Nebenkolonne (gasförmig)		
	T ₁ °C	Aceton	Glyceride	Mono-/Di-glycerid	T ₇ °C	Aceton	Glyceride	Mono-/Di-glycerid	T ₈ °C	Aceton	Glyceride	Mono-/Di-glycerid	T ₁₀ °C	Aceton	Glyceride
			Gew%				Gew%				Gew%			Gew%	
25	eingefüllte Menge: -									Rücklauf: 30 cm ³ /h					
	72	9,8	54,9	55,4	79	13,5	3,0	96,2	85	8,9	50,0	80,7	91	6,9	0,5
26	eingefüllte Menge: -									Rücklauf: 25 cm ³ /h					
	73	10,9	54,3	62,8	79	12,8	3,0	95,0	85	19,8	24,4	96,1	100	10,1	0,9
27	eingefüllte Menge: -									Rücklauf: 30 cm ³ /h ;					
	70	10,3	56,8	65,1	79	9,3	3,0	92,8	85	16,6	31,6	92,8	100	9,3	1,0
28	eingefüllte Menge: 10 cm ³									Rücklauf: 55 cm ³ /h					
	69	9,2	53,4	58,0	80	7,8	4,9	91,3	86	17,5	34,8	84,4	90	11,0	0,9

Tabelle 15:

System: Kohlendioxid-Glyceride-Aceton ;

P = 130 bar ;

Gasumlauf: 600 g/h

Vers. Nr.	Sumpf Hauptkolonne (flüssig)				Kopf Hauptkolonne (gasförmig)				Sumpf Nebenkolonne (flüssig)				Kopf Nebenkolonne (gasförmig)		
	T ₁ °C	Aceton Gew%	Glyceride Gew%	Mono-/ Di- glycerid	T ₇ °C	Aceton Gew%	Glyceride Gew%	Mono-/ Di- glycerid	T ₈ °C	Aceton Gew%	Glyceride Gew%	Mono-/ Di- glycerid	T ₁₀ °C	Aceton Gew%	Glyceride Gew%
29	eingefüllte Menge: 46 cm ³ (Glyceride/Aceton 25/75)														
	76	11,7	49,6	54,8	68	10,4	2,4	76,6	66	9,0	55,6	73,5	117	11,4	0,6
30	eingefüllte Menge: 34 cm ³ (Glyceride/Aceton 25/75)														
	73	7,7	53,1	40,0	69	8,7	6,0	54,9	69	12,7	11,3	55,8	119	10,6	0,5
31	eingefüllte Menge: -														
	70	5,8	56,5	22,9	67	8,2	7,5	62,3	67	3,1	15,6	67,1	118	5,9	2,0

Tabelle 16:

System: Kohlendioxid-Glyceride-Aceton ;

P = 130 bar ;

Gasumlauf: 1400 g/h

Vers. Nr.	Sumpf Hauptkolonne (flüssig)					Kopf Hauptkolonne (gasförmig)					Sumpf Nebenkolonne (flüssig)					Kopf Nebenkolonne (gasförmig)			
	T ₁ °C	Aceton	Glyceride		Mono-/ Di- glycerid	T ₇ °C	Aceton	Glyceride		Mono-/ Di- glycerid	T ₈ °C	Aceton	Glyceride		Mono-/ Di- glycerid	T ₁₀ °C	Aceton	Glyceride	
			Gew%					Gew%					Gew%						
32	eingefüllte Menge: 80 cm ³ (Glyceride/Aceton 50/50)																		
	74	5,1	62,3	51,0	73	5,9	1,0	-	73	6,7	22,8	92,1	116	5,2	0,4				
33	eingefüllte Menge: -																		
	73	7,0	59,5	38,3	72	7,2	4,4	89,2	72	13,7	30,4	98,0	117	7,1	-				
34	eingefüllte Menge: -																		
	73	2,8	66,3	20,9	71	6,8	3,4	91,8	54	4,1	44,9	92,6	111	4,6	0,4				
35	eingefüllte Menge: + 16 cm ³ Aceton																		
	80	7,7	60,5	14,0	70	9,6	6,4	80,1	31	9,3	46,5	76,0	112	8,5	0,2				

Tabelle 17:

System: Kohlendioxid-Glyceride-Aceton ;

P = 130 bar

Gasumlauf: 600 g/h

Vers. Nr.	Sumpf Hauptkolonne (flüssig)					Kopf Hauptkolonne (gasförmig)					Sumpf Nebenkolonne (flüssig)					Kopf Nebenkolonne (gasförmig)		
	T ₁ °C	Aceton	Glyceride	Mono-/ Di- glycerid	T ₇ °C	Aceton	Glyceride	Mono-/ Di- glycerid	T ₈ °C	Aceton	Glyceride	Mono-/ Di- glycerid	T ₁₀ °C	Aceton	Glyceride			
																Gew%	Gew%	Gew%
36	eingefüllte Menge: 50 cm ³ (Glyceride/Aceton 30/70)																	
	71	7,1	0,6	36,0	66	13,0	7,4	71,8	73	21,4	32,1	67,0	108	9,3	-			
37	eingefüllte Menge: -																	
	71	8,6	52,6	15,2	77	12,0	8,0	82,4	74	6,8	9,4	99,9	108	7,1	0,7			
38	eingefüllte Menge: 50 cm ³ (Glyceride/Aceton 30/70)																	
	70	7,6	65,2	63,0	68	7,1	1,4	-	71	19,5	39,1	96,8	106	4,0	-			
39	eingefüllte Menge: -																	
	70	7,8	64,7	49,2	69	6,9	1,4	93,0	74	9,1	26,8	91,3	105	5,0	-			

Tabelle 18:

System: Kohlendioxid-Glyceride-Aceton ;

P = 130 bar

Gasumlauf: 600 g/h

Vers. Nr.	Sumpf Hauptkolonne (flüssig)				Kopf Hauptkolonne (gasförmig)				Sumpf Nebenkolonne (flüssig)				Kopf Nebenkolonne (gasförmig)				
	T ₁ °C	Aceton		Glyceride	Mono-/ Di- glycerid	T ₇ °C	Aceton		Glyceride	Mono-/ Di- glycerid	T ₈ °C	Aceton		Glyceride	T ₁₀ °C	Aceton	Glyceride
		Gew%	Gew%				Gew%	Gew%									
												Gew%					
40	eingefüllte Menge: 50 cm ³ (Glyceride/Aceton 20/80)																
	70	8,8	64,8	49,4	67	5,6	2,8	83,3	Rücklauf: -		71	4,0	73,7	95,8	104	-	-
41	eingefüllte Menge: -																
	70	3,0	2,5	59,4	69	9,1	4,3	74,3	Rücklauf: 100 cm ³ /h		75	7,4	21,4	79,7	105	2,9	-

Tabelle 19:

System: Kohlendioxid-Glyceride-Aceton ;

P = 130 bar

Gasumlauf: 600 g/h

Vers. Nr.	Sumpf Hauptkolonne (flüssig)					Kopf Hauptkolonne (gasförmig)					Sumpf Nebenkolonne (flüssig)					Kopf Nebenkolonne (gasförmig)			
	T ₁ °C	Aceton		Glyceride Gew%	Mono-/ Di- glycerid	T ₇ °C	Aceton		Glyceride Gew%	Mono-/ Di- glycerid	T ₈ °C	Aceton		Glyceride Gew%	Mono-/ Di- glycerid	T ₁₀ °C	Aceton	Glyceride Gew%	
		Gew%					Gew%					Gew%							Gew%
42	eingefüllte Menge: 50 cm ³ (Glyceride/Aceton 45/55)																		
	70	5,9	64,7	45,6		68	1,5		-			62	6,9	66,7	94,7	105	2,0	0,5	
43	eingefüllte Menge: -																		
	71	6,0	68,1	31,4		69	4,6		5,1	86,7		65	2,9	18,1	98,9	106	3,6	-	
44	eingefüllte Menge: 50 cm ³ (Glyceride/Aceton 40/60)																		
	70	8,9	63,4	61,0		68	5,9		1,0	-		62	7,5	67,0	98,6	106	4,4	-	
45	eingefüllte Menge: -																		
	70	7,5	64,6	38,3		69	4,4		0,5	-		65	3,8	9,5	99,7	106	4,2	-	

Tabelle 20:

System: Kohlendioxid-Glyceride-Aceton ;

P = 130 bar ;

Gasumlauf: 600 g/h pulsationsfrei

Vers. Nr.	Sumpf Hauptkolonne (flüssig)				Kopf Hauptkolonne (gasförmig)				Sumpf Nebenkolonne (flüssig)				Kopf Nebenkolonne (gasförmig)				
	T ₁ °C	Aceton	Glyceride	Mono-/ Di- glycerid	T ₇ °C	Aceton	Glyceride		Mono-/ Di- glycerid	T ₈ °C	Aceton	Glyceride		Mono-/ Di- glycerid	T ₁₀ °C	Aceton	Glyceride
							Gew%	Gew%				Gew%	Gew%				
46	eingefüllte Menge: 25 cm ³ Glycerid + 35 cm ³ Aceton																
	72	7,9	62,7	13,3	70	5,2	4,2		79,0		Rücklauf: -		52	20,1	38,3	99	3,9
47	eingefüllte Menge: -																
	70	8,1	59,2	45,4	68	5,7	1,4		-		Rücklauf: 35 cm ³ /h		52	12,6	45,5	99	5,1
48	eingefüllte Menge: 60 cm ³ (Glyceride/Aceton 40/60)																
	71	6,7	61,5	7,7	71	2,5	3,9		-		Rücklauf: 27 cm ³ /h ;		Gasumlauf: 1200 g/h				
49	eingefüllte Menge: -																
	70	7,3	60,2	22,6	71	4,4	3,0		-		Rücklauf: 25 cm ³ /h		70	9,3	28,9	103	2,6

Tabelle 21:

System: Kohlendioxid-Glyceride-Aceton ; P = 130 bar ; Gasumlauf: 600 g/h pulsationsfrei

Vers. Nr.	Sumpf Hauptkolonne (flüssig)				Kopf Hauptkolonne (gasförmig)				Sumpf Nebenkolonne (flüssig)				Kopf Nebenkolonne (gasförmig)			
	T ₁ °C	Aceton Glyceride		Mono-/ Di- glycerid	T ₇ °C	Aceton Glyceride		Mono-/ Di- glycerid	T ₈ °C	Aceton Glyceride		Mono-/ Di- glycerid	T ₁₀ °C	Aceton Glyceride		
		Gew%				Gew%				Gew%				Gew%		
50	eingefüllte Menge: 60 cm ³ (Glyceride/Aceton 40/60)															
	71	8,1	65,8	42,0	70	4,4	4,9	-	71	12,1	36,2	94,6	104	7,5	0,3	
51	eingefüllte Menge: -															
	70	7,1	62,2	42,9	70	4,0	4,9	96,5	70	10,7	27,7	99,9	104	1,0	-	
52	eingefüllte Menge: 60 cm ³ (Glyceride/Aceton 40/60)															
	72	9,3	63,2	35,5	69	11,0	4,5	92,5	70	12,8	43,1	93,6	101	10,1	0,5	
53	eingefüllte Menge: -															
	71	9,1	62,1	14,9	71	8,5	7,3	92,9	71	6,9	11,0	99,9	99	5,4	0,8	

Tabelle 22:

System: Kohlendioxid - Leinölfettsäuren

Gasumlauf: 0,4 l/h ; Rücklauf: vollständig ; Druck Hauptkolonne: 200 bar ; Nebenkolonne: 100 bar

Zusammensetzung des Kopfproduktes - Sumpfproduktes

Temperatur der Haupt- kolonne	Fett- säuren	Stearin- säure/ Ölsäure	Ölsäure/ Linol- säure	Linol- säure/ Linolen- säure	Fett- säuren	Stearin- säure/ Ölsäure	Ölsäure/ Linol- säure	Linol- säure/ Linolen- säure	K Stearins. K Ölsäure	K Ölsäure K Linols.	K Linols. K Linolens.
° C	Gew%				Gew%						
92	0,32	0,25	2,49	1,03	76,8	0,26	1,39	0,60	0,96	1,79	1,72
92	0,33	0,22	2,40	1,08	76,3	0,27	1,57	0,65	0,82	1,53	1,66
90	3,26	0,20	2,66	1,01	72,6	0,25	1,23	0,55	0,80	2,16	1,84
92	0,36	0,29	4,65	1,59	79,8	0,29	1,23	0,57	1,00	3,78	2,79
92	0,44	-	2,79	1,53	79,5	0,24	1,27	0,55	-	2,20	2,78
92	0,37	0,12	3,79	1,33	75,9	0,25	1,25	0,55	0,48	3,00	2,42
92	0,32	0,23	3,08	1,17	75,1	0,25	1,44	0,62	0,92	2,14	1,89
92	0,41	0,20	1,29	0,63	72,4	0,25	1,27	0,55	0,80	1,02	1,15
92	-	0,23	2,30	0,88	-	0,26	1,52	0,61	0,89	1,51	1,44
92	0,57	0,23	1,48	0,69	-	-	-	-	-	-	-
92	0,38	0,21	2,14	0,93	79,3	0,25	1,66	0,68	0,84	1,29	1,37
92	0,40	0,24	3,11	1,17	-	-	-	-	-	-	-
92	-	0,17	1,16	0,55	-	0,26	1,17	0,51	0,65	0,99	1,08
68	0,68	0,20	1,39	0,67	29,2	0,34	1,65	0,65	0,59	0,84	1,03
69	0,67	0,16	1,36	0,66	68,9	0,26	1,40	0,62	0,61	0,97	1,06
69	0,63	0,16	1,25	0,61	71,7	0,27	1,41	0,63	0,59	0,86	0,97
50	1,33	0,19	1,24	0,59	74,5	0,27	1,28	0,57	0,70	0,96	1,04
50	1,38	0,23	1,08	0,58	68,2	0,27	1,25	0,55	0,85	1,02	1,02
50	1,25	0,16	1,47	0,71	72,1	0,28	1,53	0,63	0,57	0,96	1,13
Zulauf		0,23	1,14	0,52							

Tabelle 23:

System: Kohlendioxid - Leinölfettsäuren - Aceton

Gasumlauf: 0,4 l/h ; Rücklauf: vollständig ; Druck: 125 bar

Temperatur Hauptkolonne: 75 °C ; Nebenkolonne: 106 °C

Zusammensetzung des Kopfproduktes - Sumpfproduktes

Fett-säuren	C ₃ H ₆ O	Stearin-säure/ Ölsäure	Ölsäure/ Linol-säure	Linol-säure/ Linolen-säure	Fett-säuren	C ₃ H ₆ O	Stearin-säure/ Ölsäure	Ölsäure/ Linol-säure	Linol-säure/ Linolen-säure	K Stearins. K Ölsäure	K Ölsäure K Linols.	K Linols. K Linolens.
Gew%	Gew%				Gew%	Gew%						
7,00	6,21	0,30	2,31	0,97	42,8	8,6	0,37	1,57	0,70	0,81	1,47	1,38
1,69	4,36	0,19	2,47	1,16	50,0	8,9	0,26	1,65	0,68	0,73	1,50	1,72
1,10	3,75	0,26	1,58	0,74	51,1	8,3	0,26	1,65	0,69	1,01	0,96	1,08
4,44	3,42	0,21	1,09	0,54	71,2	9,4	0,26	1,18	0,53	0,81	0,92	1,02
9,97	9,53	0,20	1,33	0,65	60,1	6,7	0,25	1,47	0,55	0,78	0,91	1,19
8,56	9,84	0,20	1,21	0,57	49,1	8,3	0,27	1,59	0,56	0,61	0,77	1,08
Zulauf	0,23		1,13	0,50								

Tabelle 24:

System: Kohlendioxid - Leinölfettsäuren - Benzol

Gasumlauf: 0,8 l/h ; Rücklauf: vollständig ; Druck: 120 bar

Temperatur Hauptkolonne: 71 °C ; Nebenkolonne: 100 °C

Zusammensetzung des Kopfproduktes - Sumpfproduktes

Fett- säuren	C ₆ H ₆	Stearin- säure/ Ölsäure	Ölsäure/ Linol- säure	Linol- säure/ Linolen- säure	Fett- säuren	C ₆ H ₆	Stearin- säure/ Ölsäure	Ölsäure/ Linol- säure	Linol- säure/ Linolen- säure	Linol- säure/ Linolen- säure	K _{Stearins.} K _{Ölsäure}	K _{Ölsäure} K _{Linols.}	K _{Linols.} K _{Linolens.}
Gew%	Gew%				Gew%	Gew%							
2,15	9,59	0,19	1,62	0,83	30,8	29,1	0,30	1,29	0,59		0,62	1,26	1,41
0,28	9,10	0,23	1,55	0,65	52,5	25,0	0,25	1,44	0,59		0,92	1,07	1,10
0,74	6,20	0,19	1,23	0,54	45,7	23,8	0,22	1,23	0,53		0,86	1,00	1,02
0,40	8,32	0,21	1,37	0,57	39,2	20,6	0,23	1,20	0,52		0,88	1,01	1,06
0,37	6,41	0,21	1,33	0,59	34,4	21,4	0,23	1,22	0,52		0,79	0,96	1,10
2,57	14,16	0,23	1,22	0,54	31,5	21,4	0,22	1,59	0,41		1,04	0,77	1,33
Zulauf	0,23		1,23	0,52									

Tabelle 25:

System: Kohlendioxid - Leinölfettsäuren - Dichlormethan

Gasumlauf: 0,4 l/h ; Rücklauf: vollständig ; Druck Hauptkolonne: 140 bar ; Nebenkolonne: 100 bar

Temperatur Hauptkolonne: 50 °C ; Nebenkolonne: 100 °C

Zusammensetzung des Kopfproduktes - Sumpfproduktes

Fett-säuren	CH ₂ Cl ₂	Stearin-säure/ Ölsäure	Ölsäure/ Linol-säure	Linol-säure/ Linolen-säure	Fett-säuren	CH ₂ Cl ₂	Stearin-säure/ Ölsäure	Ölsäure/ Linol-säure	Linol-säure/ Linolen-säure	K Stearins- K Ölsäure	K Ölsäure K Linols.	K Linols- K Linolens.
Gew%	Gew%				Gew%	Gew%						
12,56	4,71	0,28	2,62	1,12	42,31	7,81	0,30	1,91	0,82	0,933	1,37	1,37
6,17	5,57	0,29	2,30	1,01	46,82	4,54	0,30	1,80	0,79	0,967	1,28	1,28
-	-	0,23	3,38	1,31	-	-	0,29	1,36	0,62	0,793	2,48	2,11
-	-	0,21	1,54	1,74	-	-	0,29	1,21	0,55	0,724	1,27	1,35
Zulauf	0,23		1,14	0,52								

Tabelle 26:

System: Kohlendioxid - Ölsäure/Stearinsäure - Benzol

Gasumlauf: 0,4 l/h ; Rücklauf: vollständig

Kolonntemperatur: 40 °C ; Kopftemperatur: 110 °C ;

Zusammensetzung des Kopfproduktes - Sumpfproduktes

Druck	Fettsäuren	C ₆ H ₆	Stearin- säure/ Ölsäure	Stearin- säure/ Ölsäure	$\frac{K \text{ Stearins.}}{K \text{ Ölsäure}}$
bar	Gew%				
200	0,71	<0,1	0,017	0,086	0,20
260	0,71	<0,1	0,032	0,085	0,38
260	1,25	<0,1	0,023	0,086	0,27
200	0,32	<0,1	0,038	-	-
220	-	<0,1	0,055	0,088	0,63
160	0,19	<0,1	0,040	0,091	0,44
160	0,13	<0,1	0,043	0,094	0,46
160	0,12	<0,1	0,038	0,091	0,42
140	0,14	<0,1	0,042	0,088	0,48
Zulauf			0,083		

Tabelle 27:

System: Kohlendioxid - Ölsäure/Stearinsäure - Chlormethan

Gasumlauf: 0,4 l/h ; Rücklauf: vollständig

Kolonntemperatur: 36 °C ; Kopftemperatur: 116 °C ;

Zusammensetzung des Kopfproduktes

Druck	Fettsäuren	CH ₃ Cl	Stearin- säure/ Ölsäure	$\frac{K \text{ Stearins.}}{K \text{ Ölsäure}}$
bar	Gew%			
130	0,11	14,62	0,21	0,21
130	0,09	9,59	0,35	0,36
150	0,15	4,52	0,39	0,40
140	0,07	3,48	0,43	0,44
Zulauf			0,98	

Tabelle 28:

System: Kohlendioxid - Ölsäure/Stearinsäure - Dichlormethan

Gasumlauf: 0,6 l/h ; Rücklauf: vollständig

Kolonntemperatur: 42 °C ; Kopftemperatur: 113 °C

Zusammensetzung des Kopfproduktes

Druck	Fettsäuren	CH ₂ Cl ₂	Stearin- säure/ Ölsäure	$\frac{K \text{ Stearins.}}{K \text{ Ölsäure}}$
bar	Gew%			
160	0,13	3,77	0,49	0,50
140	0,05	5,30	-	-
140	0,05	0,03	0,51	0,52
120	0,03	0,02	0,33	0,34
Zulauf			0,98	

Tabelle 29:

System: Kohlendioxid - Ölsäure/Stearinsäure - Tetrahydrofuran

Gasumlauf: 0,4 l/h ; Rücklauf: vollständig

Kolonntemperatur: 40 °C ; Kopftemperatur: 116 °C

Druck: 140 bar

Zusammensetzung des Kopfproduktes

Fettsäuren	THF	Stearin- säure/ Ölsäure	$\frac{K \text{ Stearins.}}{K \text{ Ölsäure}}$
Gew%	Gew%		
0,09	5,7	0,42	0,43
0,09	7,8	0,34	0,34
0,08	2,4	0,40	0,41
0,08	2,8	0,32	0,33
0,07	1,1	0,22	0,22
Zulauf		0,98	

Tabelle 30:

System: Kohlendioxid . Sonnenblumenölfettsäuren - Tetrahydrofuran

Gasumlauf: 0,4 l/h ; Rücklauf: vollständig ; Druck: 150 bar

Temperatur Hauptkolonne: 46 °C ; Kolonnenkopf: 73 °C

Zusammensetzung des Kopfproduktes - Sumpfproduktes

Fett-säuren	THF	Stearin-säure/ Ölsäure	Ölsäure/ Linol-säure	Fett-säuren	THF	Stearin-säure/ Ölsäure	Ölsäure/ Linol-säure	K Stearinsäure K Ölsäure	K Ölsäure K Linolsäure
Gew%	Gew%				Gew%				
0,03	0,51	0,056	0,39	38,2	10,5	0,081	0,46	0,691	0,848
0,20	1,05	0,052	0,41	53,0	10,6	0,076	0,62	0,684	0,661
0,60	2,81	0,059	0,39	33,8	7,1	0,082	0,44	0,720	0,886
0,50	2,40	0,058	0,38	52,7	8,3	0,078	0,43	0,744	0,884
0,34	1,79	0,055	0,38	62,4	8,1	0,083	0,44	0,663	0,864
0,45	1,55	0,058	0,40	58,3	6,9	0,081	0,45	0,716	0,889
0,25	1,14	0,054	0,37	62,4	4,9	0,077	0,45	0,701	0,822
0,28	1,26	0,053	0,38	65,4	5,0	0,076	0,46	0,697	0,826
0,26	1,30	0,046	0,38	65,7	5,3	0,075	0,48	0,613	0,792
Zulauf	0,073		0,40						

Tabelle 31:

System: Kohlendioxid - Sonnenblumenölfettsäuren - Dimethylformamid

Gasumlauf: O,4 l/h ; Rücklauf: vollständig

Zusammensetzung des Sumpfproduktes - Kopfproduktes

Druck	Tempe- ratur	Fett- säuren	DMF	Stearin- säure/ Ölsäure	Ölsäure/ Linol- säure	Tempe- ratur	Fett- säuren	DMF	Stearin- säure/ Ölsäure	Ölsäure/ Linol- säure	K Stearins- K Ölsäure	K Ölsäure K Linolsäure
bar	°C		Gew%			°C		Gew%				
220	77	64,6	5,7	0,071	0,43	73	1,84	1,45	0,063	0,47	0,89	1,09
220	77	52,2	8,3	0,074	0,43	73	1,92	1,88	0,067	0,43	0,91	1,00
300	78	-	-	0,078	0,58	72	3,12	0,65	0,059	0,43	0,76	0,74
300	78	61,8	1,8	0,082	0,51	72	2,14	0,99	0,063	0,41	0,77	0,80
300	78	51,2	5,3	0,083	0,45	72	2,46	1,63	0,065	0,43	0,78	0,96
288	47	56,9	0,2	0,068	0,45	82	2,91	0,20	0,056	0,40	0,82	0,89
289	47	60,1	5,7	0,098	0,51	82	2,91	0,53	0,083	0,41	0,85	0,80
295	46	47,4	6,5	0,087	0,61	83	2,62	0,39	0,067	0,42	0,77	0,69
222	57	56,1	7,3	0,130	0,51	59	0,18	0,01	0,090	1,20	0,69	2,35
225	54	46,9	6,9	0,070	0,41	64	0,40	0,37	0,055	1,07	0,79	2,61
290	47	52,2	7,2	0,094	0,45	61	0,05	0,01	0,050	2,25	0,53	5,00
294	47	49,4	1,4	0,087	0,42	69	4,79	1,96	0,109	0,39	1,25	0,93
295	47	30,4	6,5	0,073	0,42	84	3,41	1,31	0,079	0,41	1,08	0,98
290	47	43,1	5,9	0,085	0,42	68	6,41	2,12	0,068	0,40	0,80	0,95
300	48	45,1	3,5	0,163	0,43	68	4,58	1,01	0,058	0,41	0,36	0,95
300	58	49,5	1,9	0,069	0,42	68	6,38	0,48	0,064	0,40	0,93	0,95
295	47	48,5	4,7	0,073	0,42	70	3,30	0,95	0,166	0,35	2,27	0,83
270	38	23,9	7,9	0,079	0,43	58	4,56	2,05	0,073	0,46	0,92	1,07

Tabelle 31: - Fortsetzung

Druck	Temperatur	Fettsäuren	DMF	Stearinsäure/ Ölsäure	Ölsäure/ Linol- säure	Temperatur	Fettsäuren	DMF	Stearinsäure/ Ölsäure	Ölsäure/ Linol- säure	K Stearinsäure/ K Ölsäure	K Ölsäure/ K Linolsäure
bar	°C	Gew%	Gew%	°C	Gew%	°C	Gew%	Gew%	Gew%	Gew%		
300	50	42,9	3,0	0,082	0,42	68	4,38	0,74	0,085	0,41	1,04	0,98
190	50	20,5	5,4	0,089	0,62	68	3,34	0,83	0,071	0,49	0,80	0,79
255	66	53,3	4,4	0,069	0,42	70	2,95	0,84	0,068	0,41	0,99	0,98
250	66	54,3	1,2	0,070	0,45	68	1,77	0,16	0,062	0,42	0,89	0,93
290	57	75,6	3,3	0,078	0,43	49	2,44	0,12	0,062	0,40	0,80	0,93
290	58	90,4	2,9	0,102	0,58	58	2,27	0,02	0,064	0,39	0,63	0,67
290	58	66,5	1,7	0,089	0,42	48	2,70	0,09	0,074	0,39	0,83	0,93
290	66	85,1	1,7	0,166	0,44	49	2,56	0,26	0,186	0,40	1,12	0,91
288	66	64,3	3,5	0,087	0,48	49	2,59	0,20	0,081	0,41	0,93	0,85
289	47	64,6	3,6	0,083	0,48	70	2,41	0,12	0,067	0,40	0,81	0,83
290	66	73,1	8,4	0,080	0,45	50	2,53	0,12	0,077	0,40	0,96	0,89
288	46	66,0	2,3	0,107	0,54	69	2,08	0,05	0,063	0,41	0,59	0,76
231	47	61,7	9,6	0,081	0,46	82	0,83	0,02	0,059	0,38	0,73	0,83
230	47	77,7	0,5	0,082	0,46	82	0,89	0,01	0,070	0,39	0,85	0,85
232	46	58,5	3,3	0,084	0,49	82	0,85	0,09	0,087	0,39	1,03	0,80
289	47	41,8	1,9	0,071	0,51	83	2,92	0,04	0,069	0,42	0,97	0,82
288	47	69,8	2,1	0,074	0,48	83	3,24	0,01	0,170	0,37	2,30	0,77
288	47	58,6	0,9	0,075	0,43	83	3,21	0,25	0,070	0,41	0,93	0,95
289	47	62,4	0,7	0,110	0,45	83	0,83	0,11	0,068	0,41	0,62	0,91
Zulauf				0,073	0,40							

Tabelle 32:

System: Äthan - Ölsäure/Stearinsäure - Benzol

Gasumlauf: 0,8 l/h ; Rücklauf: vollständig

Kolonntemperatur: 44 °C ; Kopftemperatur: 107 °C

Zusammensetzung des Kopfproduktes

Druck	Fettsäuren	C_6H_6	Stearin- säure/ Ölsäure	$\frac{K_{\text{Stearins.}}}{K_{\text{Ölsäure}}}$
bar	Gew%			
160	3,03	2,4	0,020	0,24 0,29
200	0,10	0,9	0,024	
Zulauf			0,083	

Tabelle 33:

System: Äthan - Ölsäure/Stearinsäure - Dichlormethan

Gasumlauf: 0,8 l /h ; Rücklauf: vollständig

Kolonntemperatur: 43 °C ; Kopftemperatur: 113 °C

Druck: 120 bar

Zusammensetzung des Kopfproduktes

Fettsäuren	CH_2Cl_2	Stearin- säure/ Ölsäure	$\frac{K_{\text{Stearins.}}}{K_{\text{Ölsäure}}}$
Gew%			
0,51	10,91	0,88	0,90 0,50
0,41	2,42	0,49	
Zulauf		0,98	

Tabelle 34:

System: Äthan - Ölsäure/Stearinsäure - Tetrahydrofuran

Gasumlauf: 0,4 l/h ; Rücklauf: vollständig

Kolonnentemperatur: 44 °C ; Kopftemperatur: 113 °C

Druck: 120 bar

Zusammensetzung des Kopfproduktes

Fettsäuren	THF	Stearin- säure/ Ölsäure	$\frac{K_{\text{Stearins.}}}{K_{\text{Ölsäure}}}$
Gew%			
1,10	4,20	0,94	0,96
-	-	0,60	0,61
0,53	4,07	0,73	0,75
-	-	0,65	0,66
Zulauf		0,98	

Tabelle 35:

System: Äthan - Sonnenblumenölfettsäuren - Dimethylformamid

Gasumlauf: 0,4 l/h ; Rücklauf: vollständig

Kolonnentemperatur: 37 °C ; Kopftemperatur: 58 °C

Druck: 230 bar

	Fettsäuren	DMF	Stearin- säure/ Ölsäure	Ölsäure/ Linolsäure
	Gew%			
Kopfprodukt	3,04	6,40	0,071	0,48
Sumpffprodukt	34,75	31,64	0,080	0,43
Zulauf	0,073			0,40

Tabelle 36:

System: Frigen 13 - Sonnenblumenölfettsäuren

Gasumlauf: 0,3 l/h ; ohne Rücklauf

Temperatur Hauptkolonne: 59 °C

Zusammensetzung des

Sumpfproduktes Kopfproduktes
(gasförmig) (flüssig)

Druck	Stearin- säure/ Ölsäure	Ölsäure/ Linol- säure	Stearin- säure/ Ölsäure	Ölsäure/ Linol- säure	$\frac{K_{\text{Stearins.}}}{K_{\text{Ölsäure}}}$	$\frac{K_{\text{Ölsäure}}}{K_{\text{Linols.}}}$
bar						
282	0,089	0,47	0,074	0,40	0,83	0,83
255	-	-	0,070	0,42	-	-
255	0,067	0,91	0,081	0,57	1,21	0,63
260	0,096	0,54	0,107	0,46	1,11	0,85
280	0,123	1,24	0,096	0,76	0,78	0,61
Zulauf	0,073	0,40				

Tabelle 37

System: Frigen 13 - Sonnenblumenölfettsäuren - Heptan

Gasumlauf: 0,3 l/h ; ohne Rücklauf

Temperatur Hauptkolonne: 59 °C

Zusammensetzung des

Sumpfproduktes Kopfproduktes
(gasförmig) (flüssig)

Druck	Stearin- säure/ Ölsäure	Ölsäure/ Linol- säure	Stearin- säure/ Ölsäure	Ölsäure/ Linol- säure	$\frac{K_{\text{Stearins.}}}{K_{\text{Ölsäure}}}$	$\frac{K_{\text{Ölsäure}}}{K_{\text{Linols.}}}$
bar						
310	0,070	0,47	0,086	0,42	1,23	0,89
310	0,089	0,46	0,097	0,42	1,09	0,91
275	0,095	0,43	0,085	0,41	0,89	0,95
Zulauf	0,073	0,40				

LEBENS LAUF

Name: Bernhard Retzlaff

geboren am: 22. 7. 1945

in: Fürstenwalde

Konfession: evangelisch

Familienstand: verheiratet

Schulen:

1951 - 1959 Volksschule Berlin-Lichtenrade/Mahlow bei Berlin

1959 - 1961 Gymnasien in Berlin und Darmstadt

1961 - 1965 Oberrealschule Schweinfurt

1965 Abitur

Wehrdienst: 1965 - 1967

Studium:

1967 - 1972 Chemie-Ingenieur-Wesen
Universität Erlangen-Nürnberg

1972 Diplom-Ingenieur

Berufstätigkeit:

Universität Erlangen - Nürnberg
Institut für Technische Chemie

1972 - 1973 wissenschaftliche Hilfskraft

1973 - heute wissenschaftlicher Assistent

Copy-Center 2000

852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30
Tel. 09131-26197